



Universidad
Carlos III de Madrid

Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales
e Ingeniería Química

PROYECTO FIN DE CARRERA INGENIERÍA INDUSTRIAL

AUMENTO DE LA RESISTENCIA A CORROSIÓN EN AMBIENTE AERONÁUTICO DE ALEACIONES DE TITANIO POR MEDIO DE TRATAMIENTOS SUPERFICIALES

Autor: Alberto Aynos Ambite

Directores: Dra. Sophia Alexandra Tsipas

Dra. Antonia Jiménez Morales

Leganés, Marzo de 2012

Título: AUMENTO DE LA RESISTENCIA A CORROSIÓN EN AMBIENTE
AERONÁUTICO DE ALEACIONES DE TITANIO POR MEDIO DE
TRATAMIENTOS SUPERFICIALES.

Autor: ALBERTO AYNOS AMBITE

Tutor: SOPHIA ALEXANDRA TSIPAS

Director: ANTONIA JIMÉNEZ MORALES

EL TRIBUNAL:

Presidente: LEANDRO BOLZONI

Vocal: ÁNGEL ARIAS HERNÁNDEZ

Secretario: DIÓGENES JOSÉ CARBONELL BOIX

Realizado el acto de defensa y lectura del Proyecto Fin de Carrera el día **16 de Marzo de 2012** en Leganés, en la Escuela Politécnica Superior de la Universidad Carlos III de Madrid, el tribunal acuerda otorgarle la CALIFICACIÓN de **10 – Matrícula de Honor**

VOCAL

ÁNGEL ARIAS HERNÁNDEZ

SECRETARIO

DIÓGENES JOSÉ CARBONELL BOIX

PRESIDENTE

LEANDRO BOLZONI

Resumen

El titanio y sus aleaciones tienen muy buenas propiedades, pero éstas se deterioran notablemente en aplicaciones aeronáuticas en las que se oxidan fácilmente. Se ha comprobado que pequeñas cantidades de elementos halógenos introducidos en la superficie de aleaciones de titanio y aleaciones intermetálicas de Ti-Al causan una importante mejora de las propiedades frente a la oxidación a alta temperatura de estas aleaciones. Este efecto es conocido como efecto halógeno.

En este Proyecto Fin de Carrera se pretende estudiar el efecto halógeno en muestras pulvimetalúrgicas y laminadas de la aleación Ti-6Al-4V, con el objetivo de encontrar una mejoría en el comportamiento a corrosión en ambiente aeronáutico.

Las muestras pulvimetalúrgicas con las que se trabajó fueron fabricadas en el laboratorio a partir de polvos de aleación. El tratamiento de halogenación se realizó mediante la inmersión de las muestras laminadas y pulvimetalúrgicas en una mezcla de polvos con un contenido de un 3% en peso de NH_4Cl , a las temperaturas de 200°C y 950°C . La resistencia a corrosión se midió en un ambiente aeronáutico simulado con la disolución de Harrison, mediante la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

Finalmente, las muestras se analizaron mediante técnicas de difracción de Rayos – X y mediante análisis microestructural de secciones transversales, utilizando para ello un microscopio electrónico de barrido, MEB.

Palabras claves: aleaciones de titanio, corrosión electroquímica, ambiente aeronáutico

Abstract

Titanium and its alloys have very good properties, but these properties are considerably deteriorated in an aeronautic environment, in which they are easily oxidized. It has been tested that small quantities of halogen elements inserted in the inter-metal surface of Ti alloys and Ti-Al intermetallics results in an important improvement of the high temperature oxidation properties of these alloys. This phenomenon is also known in as “halogen effect”.

The objective of this work is to study the halogen effect in different samples of the Ti-6Al-4V alloy, wrought and fabricated by powder metallurgy, in order to improve the corrosion behavior in aeronautic environment.

Powder metallurgy samples were fabricated in the laboratory from alloy powder. Halogen treatment has been carried out through immersion the samples, both wrought and fabricated by powder metallurgy, in a powder mixture containing a 3% in weight of NH_4Cl at temperatures of 200 °C and 950 °C, . Corrosion resistance was measured in the aeronautic environment, simulated by the Harrison’s solution, by means of Electronic Impedance Spectrometry.

Finally, samples were analyzed through different techniques, such as X-Ray diffraction and transverse section micro structural analysis by means of a scanning electron microscope, SEM.

Keywords: *titanium alloys, electro chemical corrosion, aeronautic environment.*

Índice

Resumen.....	2
Abstract	3
Índice	4
Índice de tablas	7
Índice de figuras	8
1. Introducción y objetivos.....	11
1.1. Introducción.	11
1.2. Objetivo.	11
1.3. Fases de desarrollo y medios empleados.....	11
2. El titanio y sus aleaciones.....	13
2.1. Titanio.....	13
2.2. Aleaciones de titanio.....	14
2.2.1. La aleación Ti-6Al-4V	17
2.3. Aplicaciones.....	20
2.3.1. Sector aeronáutico y aeroespacial	20
2.3.2. Sector biomédico.....	21
2.3.3. Sector automovilístico.....	22
2.3.4. Otros sectores	23
2.4. Fabricación del titanio y sus aleaciones	25
2.4.1. Métodos de obtención	25
2.4.2. Procesado del titanio.....	26
3. Metalurgia de polvos y tratamientos	28
3.1. Obtención de polvos.	29
3.2. Mezclado de polvos.....	31
3.3. Compactación de polvos	31
3.3.1. Compactación uniaxial.	32
3.3.2. Compactación isostática.....	32
3.3.3. Sinterización	33
3.4. Técnicas de recubrimiento	34
3.4.1. Efecto halógeno.....	37

4.	Corrosión	39
4.1.	Formas/Tipos de corrosión (definición y causas)	39
4.2.	Corrosión en las aleaciones de Titanio	43
4.3.	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	44
4.3.1.	Concepto de circuito equivalente	46
4.3.2.	Presentación de datos	48
4.3.3.	Análisis de Resultados	50
4.3.4.	Instrumentación	51
5.	Desarrollo experimental	52
5.1.	Preparación de las probetas	52
5.1.1.	Preparación de las probetas pulvimetalúrgicas	52
5.1.2.	Tratamientos térmicos y de recubrimiento realizados	54
5.2.	Método de la impedancia	55
5.3.	Difracción de Rayos X	57
5.4.	Microscopio electrónico de barrido	57
5.4.1.	Preparación metalográfica	58
6.	Resultados	61
6.1.	Análisis DRX	62
6.1.1.	Muestras sin tratar y tratadas a 200 °C después del tratamiento de corrosión	62
6.1.2.	Muestras tratadas a 950°C después de tratamiento de corrosión	64
6.2.	Análisis metalográfico	66
6.2.1.	Análisis de las muestras sin tratar	67
6.2.2.	Análisis de la muestras tratadas a 950 °C sin NH ₄ Cl	68
6.2.3.	Análisis de las muestras tratadas a 950 °C con NH ₄ Cl	72
6.2.4.	Análisis de las muestras tratadas a 200 °C sin NH ₄ Cl	75
6.2.5.	Análisis de la muestras tratadas a 200 °C con NH ₄ Cl	75
6.3.	Análisis de los ensayos EIS	77
6.3.1.	Comparación de todas las Lam a tiempos constantes	77
6.3.2.	Comparación de todas las PM a tiempos constantes	79
6.3.3.	Comparación de los dos tipos de probetas que mejor se comportaron ...	81
6.3.4.	Comparación de la probeta laminada tratada a diferentes tiempos de permanencia en el medio corrosivo	83

6.3.5. Ajuste a un circuito equivalente de la muestra laminada tratada a 200 °C tras 4 días de permanencia en el medio corrosivo	84
6.4. Comentarios generales a los resultados	86
6.4.1. Influencia del método de fabricación.....	86
6.4.2. Efecto de la temperatura del tratamiento térmico.....	86
6.4.3. Influencia de la presencia de NH ₄ Cl en los tratamientos. El efecto halógeno	87
7. Conclusiones y futuras líneas de investigación	89
7.1. Conclusiones.....	89
7.2. Futuras líneas de investigación	89
8. Bibliografía	90

Índice de tablas

Tabla 1: Propiedades físicas del titanio.....	14
Tabla 2: Principales aleantes del Titanio y fases que estabilizan.....	16
Tabla 3: Aleaciones comunes.....	17
Tabla 4: Propiedades generales más importantes de la aleación Ti-6Al-4V.....	18
Tabla 5: Componentes de Ti que se han ido introduciendo en los automóviles a lo largo del tiempo.....	23
Tabla 6: Presencia porcentual de los diferentes elementos en cada una de las zonas de la probeta pulvimetalúrgica tratada a 950 °C sin Cl después de corrosión.....	69
Tabla 7: Presencia porcentual de los diferentes elementos en cada una de las zonas de la probeta pulvimetalúrgica tratada a 950 °C sin Cl antes de corrosión.....	69
Tabla 8: Presencia porcentual de los diferentes elementos en cada una de las zonas de la probeta laminada tratada a 950 °C sin Cl después de corrosión.....	71
Tabla 9: Presencia porcentual de los diferentes elementos en cada una de las zonas de la probeta pulvimetalúrgica tratada a 950 °C con Cl después de corrosión.....	73
Tabla 10: Presencia porcentual de los diferentes elementos en cada una de las zonas de la probeta laminada tratada a 950 °C con Cl después de corrosión.....	73
Tabla 11: Presencia porcentual de los diferentes elementos en cada una de las zonas de la probeta pulvimetalúrgica tratada a 200 °C con Cl después de corrosión.....	76
Tabla 12: Presencia porcentual de los diferentes elementos en cada una de las zonas de la probeta laminada tratada a 200 °C con Cl después de corrosión.....	76
Tabla 13: valores del ajuste realizado con el software <i>Zwiev</i>	85

Índice de figuras

Figura 1: Dureza específica frente a temperatura de materiales estructurales comparados con aleaciones de titanio y aluminio.	15
Figura 2: (a) Estructura HCP (Hexagonal, close packed), (b) Estructura BCC (Cubic, body centered).	15
Figura 3: Influencia de aleantes en los diagramas de fase de las aleaciones de titanio.	16
Figura 4: Relación aproximada entre el peso de titanio utilizado y el peso total operativo en vacío para diversos aviones comerciales	20
Figura 5: Implantes hechos de titanio; a) Implante de cadera (el vástago se fabrica con una aleación de titanio). b) Implante de rodilla (el plato tibial puede estar fabricado con una aleación de titanio)	22
Figura 6: Posibles aplicaciones de titanio en automóviles.	23
Figura 7: Algunas aplicaciones del titanio comercialmente puro. A la izquierda, el cuerpo de una válvula; a la derecha, el cuerpo de una bomba.	24
Figura 8: Esquema de la elaboración del titanio por el procedimiento Kroll.	26
Figura 9: Pasos generales en el proceso de la PM.	29
Figura 10: Esquema del proceso de atomización con agua.	30
Figura 11: Proceso de compactación uniaxial.	32
Figura 12: Fases del proceso de sinterización.	34
Figura 13: Ilustración esquemática de una capa de haluro de aluminio obtenida por <i>pack cementation</i>	36
Figura 14: Esquema de la corrosión electroquímica en un medio básico.	39
Figura 15: Vista de una sección transversal de un material atacado por corrosión intergranular.	41
Figura 16: Esquema de la corrosión por presencia de dos fases en la perlita	41
Figura 17: Diagrama de Argand.	46
Figura 18: Circuito equivalente de Randles simplificado y su respuesta en frecuencia, representada en el plano complejo en forma de diagrama de Nyquist.	47
Figura 19: Circuito equivalente Randles y su diagrama de impedancia correspondiente, para el caso de actuar la impedancia de Warburg, Z_w , en paralelo con la resistencia de transferencia de carga R_{tc}	47
Figura 20: Gráfico de Bode de $ Z $ vs f , correspondiente a la impedancia de circuito serie - paralelo a diferentes frecuencias.	49
Figura 21: Gráfico de Bode de ángulo de fase (ϕ) vs f , correspondiente a la impedancia de circuito serie - paralelo a diferentes frecuencias.	49
Figura 22: Análisis gráfico de la respuesta de impedancia de un sistema de corrosión. $R_e = 1$ ohm, $R_{tc}=10$ ohm, $C_{dc} = 0.0001$ F cm ⁻²	50
Figura 23: Representación esquemática del sistema de medida.	51
Figura 24: a) muestra pulvimetalúrgica obtenida a partir de polvos, b) muestra laminada.	52
Figura 25: a) prensa neumática, b) utillajes, c) pedal de accionamiento.	53
Figura 26: Horno de alto vacío (de la marca <i>Carbolite</i>).	54
Figura 27: Horno utilizado para realizar los tratamientos (de la marca <i>Carbolite</i>).	54

Figura 28: Ciclo de los tratamientos previos realizados.....	55
Figura 29: Conexiones con la probeta sumergida en ambiente corrosivo.....	56
Figura 30: Máquina DRX PHILIPS X-PERT utilizada para obtención de difractogramas.	57
Figura 31: Microscopio de Barrido Electrónico.....	58
Figura 32: Equipo de bombardeo iónico utilizado para recubrir las muestras con oro.....	59
Figura 33: a) Cortadora. b) Desbastadora. c) Pulidora.....	60
Figura 34: Difractograma de la muestra fabricada por pulvimetalurgia tratada a 200 °C en presencia de NH ₄ Cl.....	62
Figura 35: Comparación de las muestras pulvimetalúrgicas sin tratar, tratada a 200°C sin y con NH ₄ Cl, de las muestras laminadas sin tratar, tratada a 200°C sin y con NH ₄ Cl.....	63
Figura 36: Difractograma de las muestras, pulvimetalúrgica y laminada, tratadas a 950 °C sin presencia de NH ₄ Cl.....	64
Figura 37: Difractograma de la muestra pulvimetalúrgica tratada a 950°C sin NH ₄ Cl.....	65
Figura 38: Difractograma de las muestras, pulvimetalúrgica y laminada, tratadas a 950 °C con NH ₄ Cl.	65
Figura 39: Difractograma de la muestra laminada tratada a 950°C con NH ₄ Cl.....	66
Figura 40: Sección transversal de las muestras sin tratamiento después del proceso de corrosión. Izquierda: muestra pulvimetalúrgica. Derecha: muestra laminada	67
Figura 41: Sección transversal de la muestra pulvimetalúrgica tratada a 950º sin NH ₄ Cl. Izqda.: Después de corrosión. Dcha.: Antes de corrosión.	68
Figura 42: Detalle de la delaminación en la sección transversal de la muestra pulvimetalúrgica tratada a 950º sin NH ₄ Cl después del proceso de corrosión.	70
Figura 43: Sección transversal de la muestra laminada tratada a 950º sin NH ₄ Cl después del proceso de corrosión.....	71
Figura 44: Sección transversal de la muestras tratadas a 950º con NH ₄ Cl después del proceso de corrosión. Izqda.: Muestra pulvimetalúrgica. Dcha.: Muestra laminada.....	72
Figura 45: Sección transversal de la muestra laminada tratada a 950º con NH ₄ Cl después del proceso de corrosión, visto por otra cara.	74
Figura 46: Sección transversal de las muestras tratadas a 200º sin NH ₄ Cl después del proceso de corrosión. Izqda.: Muestra pulvimetalúrgica. Dcha.: Muestra laminada.....	75
Figura 47: Sección transversal de las muestras tratadas a 200º con NH ₄ Cl después del proceso de corrosión. Izqda.: Muestra pulvimetalúrgica. Dcha.: Muestra laminada.....	76
Figura 48: Comparación de todas las muestras laminadas tras 5 horas de permanencia en la disolución acuosa diluida de Harrison.	78
Figura 49. Comparación de todas las muestras laminadas tras 4 días de permanencia en la disolución acuosa diluida de Harrison.	79
Figura 50. Comparación de todas las muestras PM tras 4 días de permanencia en la disolución acuosa diluida de Harrison.....	80
Figura 51: Comparación de todas las muestras PM tras 4 días de permanencia en la solución.81	
Figura 52: Comparación de todas las muestras laminadas tras 4 días de permanencia en la disolución acuosa diluida de Harrison.	82
Figura 53: Módulo de la impedancia a bajas frecuencias de las muestras que han presentado un mejor comportamiento.....	82
Figura 54: Comparación de las muestras laminadas a 200 °C con Cl a diferentes tiempos.	83

Figura 55: Circuito equivalente utilizado para el ajuste.....	84
Figura 56: Diagramas de impedancia experimentales y teóricos correspondiente al ajuste realizado con el circuito de la figura 55 para la muestra laminada tratada a 200°C con cloruro amónico después de 4 días en el medio electrolítico (disolución diluida de Harrison).....	85

1. Introducción y objetivos

1.1. Introducción.

Las aleaciones de titanio son muy utilizadas por sus excelentes propiedades mecánicas y su relativamente baja densidad pero, en algunas aplicaciones de altas exigencias, como el sector aeronáutico o el sector biomédico, requieren unas especificaciones ante la corrosión mayores a las habituales. Por ello, realizar algún tipo de tratamiento a las aleaciones de manera que se mejore su resistencia a dicho fenómeno en estas condiciones de trabajo sin deteriorar sus propiedades, sería altamente beneficioso y útil, pues se podría ampliar considerablemente el rango de aplicación de las aleaciones del titanio.

Por otro lado, actualmente existe un creciente interés por el procesado de aleaciones de Ti por vía pulvimetalúrgica, por sus ventajas en cuanto al ahorro de material, obtención de piezas con la forma final, o posibilidad de obtener composiciones “a medida”, que conllevarían una reducción de costes. Los avances recientes en la producción de polvos de Ti de bajo coste y alta calidad haría posible el empleo de esta vía para la fabricación de componentes para el sector aeroespacial.

1.2. Objetivo.

En este proyecto, se pretende estudiar la posible mejoría de la resistencia a la corrosión de la aleación de titanio Ti-6Al-4V, sometiendo muestras de dicha aleación a un novedoso tratamiento, consistente en la halogenación con cloro de la superficie de las muestras, de tal forma que dicho cloro promueva la formación de óxido de aluminio en ella, el cual protegería razonablemente bien a la muestra contra nuevas reacciones de corrosión. Además hay que mencionar la novedad de utilizar probetas fabricadas por pulvimetalurgia, para así poder comprobar su comportamiento.

1.3. Fases de desarrollo y medios empleados.

En este proyecto ha sido necesaria una fuerte labor experimental, toda ella realizada gracias a los espacios, equipos y personas del departamento de Ciencia e Ingeniería de los Materiales de la Universidad Carlos III de Madrid. Los pasos que se han seguido son:

- 1) Revisión bibliográfica y elección de los tratamientos y temperaturas a efectuar.
- 2) Fabricación de sustratos a recubrir a partir de polvos de aleación y su posterior sinterización.
- 3) Aplicación de tratamientos en presencia y ausencia de cloro, para halogenar las muestras y tener un punto de comparación con las no halogenadas,

respectivamente, utilizando para ello hornos de alta temperatura, con atmósfera controlada.

- 4) Tratamiento de corrosión en atmósfera aeronáutica a todas las muestras utilizando simultáneamente la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) para medir sus efectos.
- 5) Análisis y evaluación de resultados, utilizando un equipo de difracción de Rayos – X y un microscopio electrónico de barrido.

2. El titanio y sus aleaciones

2.1. Titanio

El titanio y sus aleaciones son considerados hoy en día como uno de los elementos más importantes en la industria. El titanio es un elemento químico (metal de transición) de número atómico 22 y masa atómica de 47.9 u [1], situado en el grupo 4 de la tabla periódica de los elementos y cuyo símbolo químico es Ti.

Es el noveno elemento (y el cuarto metal después de Al, Fe y Mg) más abundante en la corteza terrestre, si bien no se encuentra en una concentración suficiente que permita una extracción económicamente viable [2]. Los minerales que muestran una mayor concentración de titanio son el rutilo (TiO_2) y la ilmenita (FeTiO_3) [3].

El titanio fue descubierto en el año 1791, por un mineralogista inglés llamado William Gregor. En 1887 Nilson y Pettersson obtuvieron una muestra impura de titanio. A pesar de que se intentó obtener este metal en forma pura (99.9 %) durante mucho tiempo, no se consiguió una muestra pura de titanio hasta el año 1910, cuando M. A. Hunter calentó a unos 800°C una mezcla de sodio y tetracloruro de titanio (TiCl_4) en una bomba de acero, de forma que se redujo el tetracloruro de titanio y consiguió una muestra pura (99.6%) de éste, si bien en una cantidad muy pequeña (proceso de Hunter) [4].

Ya en el año 1937, William Justin Kroll (Luxemburgo) desarrolló un proceso en el que se utilizaba magnesio para reducir el tetracloruro de titanio (proceso Kroll); a partir de entonces, el titanio pudo empezar a fabricarse de manera comercialmente viable.

La tecnología actual del titanio abarca una gran variedad de productos y procesos, que incluyen materiales compuestos con matriz de titanio, óxidos obtenidos por metalurgia de polvos con novedosas composiciones y propiedades, uniones con elevada plasticidad, etc. [5] (por destacar algunos de ellos).

Como en todos los metales, la resistencia del titanio disminuye a medida que aumenta la temperatura, pero éste mantiene sus propiedades mecánicas muy por encima de las temperaturas que soportarían, por ejemplo, las aleaciones de aluminio y magnesio.

El titanio es refractario y buen conductor de la electricidad y el calor. Posee unas excelentes propiedades mecánicas, teniendo la ventaja de que, frente a otros metales de propiedades mecánicas similares, suele ser relativa y notablemente más ligero [6].

A continuación se muestra una tabla con las propiedades físicas del titanio:

Número atómico	22
Peso atómico	47.88g·mol ⁻¹
Volumen atómico	10.6 Å ³
Radio covalente	1.32 Å
Primer potencial de ionización	6.83eV
Valencia	2, 3, 4
Punto de fusión	1.670° ± 5°C
Punto de ebullición	3260°C
Estructura cristalina	α (HCP) para T < 882°C β (BCC) para T > 882°C
Parámetros de la red cristalina	α: a=0.295nm; c=0.468nm β: a=0.332nm (a 900°C)
Temperatura de transición α-β	882 ± 2°C
Densidad	Fase α (20°C): 4.51g · cm ⁻³ Fase β (20°C): 4.35g · cm ⁻³
Capacidad calorífica	523J/kg · °C
Conductividad térmica	17W/m · °C
Coefficiente de expansión térmica (a 20°C)	8.41 · 10 ⁻⁶ /°C
Conductividad eléctrica (relativa al cobre)	0.031
Resistividad eléctrica	0.0026Ω · m
Susceptibilidad magnética	1.25 · 10 ⁻⁶ K

Tabla 1: Propiedades físicas del titanio[7].

2.2. Aleaciones de titanio

Las aleaciones de titanio destacan principalmente por dos características: elevada dureza específica y elevada resistencia a la corrosión [1]. Esto explica su aplicación preferente en el sector aeroespacial, industria química, implantes médicos y deporte.

A continuación se muestra en esquema donde se puede comparar la resistencia específica con respecto a la temperatura de las aleaciones de titanio y de otros materiales.

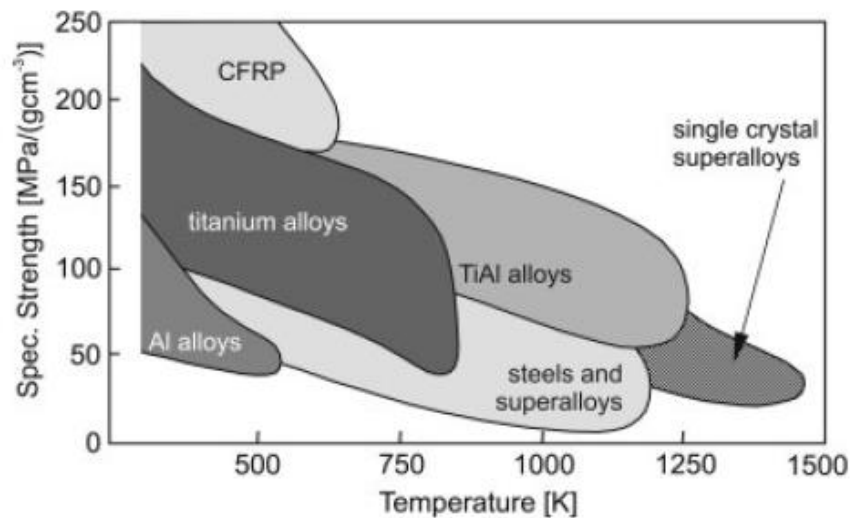


Figura 1: Dureza específica frente a temperatura de materiales estructurales comparados con aleaciones de titanio y aluminio [3].

El titanio puro tiene dos estructuras cristalinas o formas alotrópicas elementales: la estructura hexagonal compacta (HCP) (fase α) y la estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC) (fase β) (ver Figura 2 para distribución atómica en cada caso). La temperatura a la cual se produce la transformación alotrópica del titanio puro es de 882°C (a menor temperatura se da la estructura HCP y a mayor se da la estructura BCC).

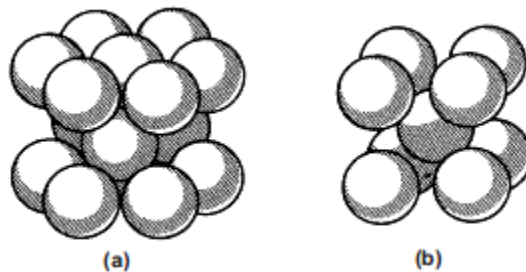


Figura 2: (a) Estructura HCP (Hexagonal, close packed), (b) Estructura BCC (Cubic, body centered)[8].

Los elementos de aleación del titanio se dividen en tres grupos dependiendo del efecto estabilizador que tienen sobre las fases α y β :

- Elementos alfaógenos o estabilizadores de la fase α .
- Elementos betaógenos o estabilizadores de la fase β (isomorfos y eutectoides).
- Elementos neutros.

En la siguiente figura podemos observar el efecto que estos elementos tienen sobre el diagrama de equilibrio de fases del titanio.

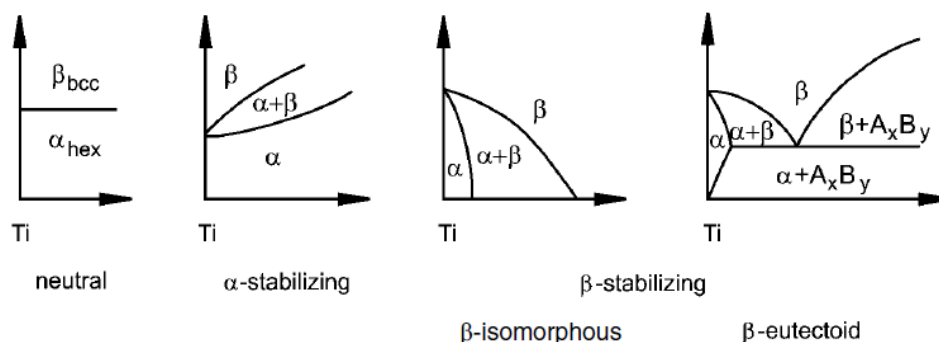


Figura 3: Influencia de aleantes en los diagramas de fase de las aleaciones de titanio [9].

Los principales elementos químicos aleantes que favorecen la formación de cada tipo de fase se recogen en la Tabla 2.

Elementos α -estabilizadores		Al, O, C, N
Elementos neutros		Zr, Sn
Elementos β -estabilizadores	β -isomorfos	Mo, V, Ta, Nb
	β -eutectoides	Cu, Mn, Cr, Fe, Co, Ni, H, Si

Tabla 2: Principales aleantes del Titanio y fases que estabilizan.

Las **aleaciones α** son muy utilizadas en la ingeniería de procesos químicos [10]. Las aleaciones con microestructura α (entre ellas el titanio comercialmente puro (c.p.)), son en general las aleaciones que mejor propiedades de corrosión-resistencia presentan; la mayoría de ellas tienen una buena soldabilidad. Las aleaciones α suelen tener un alto contenido en Al, que contribuye a la mejora de la resistencia a oxidación a altas temperaturas [8].

El beneficio más importante proporcionado por una microestructura β es un aumento de la formabilidad con respecto a las microestructuras α y α - β [8]. Sin embargo, la aplicación de las **aleaciones β** está limitada por su peso específico relativamente alto, su modesta soldabilidad y su pobre comportamiento a oxidación [11].

La adición de ciertos elementos aleantes pueden provocar que empiecen a aparecer zonas en las que se tenga una combinación de fase α y fase β ; precisamente en esas zonas, es posible aplicar tratamientos térmicos para modificar las propiedades. Las **aleaciones α - β** , tratadas adecuadamente, tienen una excelente combinación de resistencia y ductilidad, siendo más resistentes que las aleaciones α o que las aleaciones β [8].

A continuación se muestra una tabla resumen de las aleaciones comerciales más comunes.

TIPO DE ALEACIÓN		ALEACIONES MÁS COMUNES
Aleaciones α		Ti c.p. Ti-5Al-2.5Sn
Aleaciones α/β	Casi- α	Ti-5Al-6Sn-2Zr-1Mo-0.2Si Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo Ti-8Al-1Mo-1V
	α - β	Ti-6Al-4V Ti-6Al-6V-2Sn Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo
	Casi- β	Ti-8Mn
Aleaciones β		Ti-8Mo-8V-2Fe-3Al Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn Ti-13V-11Cr-3Al

Tabla 3: Aleaciones comunes[8].

De todas las aleaciones comerciales mostradas en la tabla anterior nos vamos a centrar en la aleación Ti-6Al-4V, dado que en la experimentación del presente proyecto se hace uso de la aleación de titanio Ti-6Al-4V.

2.2.1. La aleación Ti-6Al-4V

Existen en la actualidad más de cien aleaciones de titanio distintas. La más utilizada es la aleación Ti-6Al-4V, superando el 50% del uso total de aleaciones de titanio [12]. Fue desarrollada a principios de los cincuenta en el Instituto Tecnológico de Illinois, Estados Unidos.

Es una aleación de tipo $\alpha+\beta$, puesto que presenta los dos estabilizadores típicos y principales de las fases α y β (Aluminio y Vanadio respectivamente). Su temperatura de servicio recomendada es de aproximadamente 350°C [12].

En la Tabla 5 vienen recogidas las propiedades generales más importantes de la aleación Ti-6Al-4V (son datos aproximados, ya que dependen del método por el cual se haya obtenido la aleación, pero sirven para tener una idea orientativa).

AUMENTO DE LA RESISTENCIA A CORROSIÓN EN AMBIENTE AERONÁUTICO DE ALEACIONES DE TITANIO POR MEDIO DE TRATAMIENTOS SUPERFICIALES

Propiedades generales de la aleación Ti-6Al-4V			Comentarios
Propiedades físicas	Densidad [g/cm ³]	4.43	-
Propiedades mecánicas	Dureza Rockwell C	36	-
	Dureza Brinell	334	a partir de Rockwell C
	Dureza Vickers	349	a partir de Rockwell C
	Resistencia mecánica a tracción [Mpa]	950	-
	Límite elástico a tracción [Mpa]	880	-
	Deformación en la rotura	14%	-
	Reducción de área en la rotura	36%	-
	Módulo de elasticidad [GPa]	113.8	-
	Límite elástico a compresión [MPa]	970	-
	Coefficiente de Poisson []	0.342	-
	Tenacidad de fractura [MPa·m ^{1/2}]	75	-
	Módulo de rigidez transversal [GPa]	44	también llamado: módulo G, módulo de corte o módulo de cizalladura
Propiedades eléctricas	Resistencia a cortante [Gpa]	550	-
	Resistividad eléctrica [nΩ·m]	1780	-
Propiedades térmicas	Coefficiente de dilatación térmica lineal [μm/(m·K)]	8.6	Válido en el rango de temperaturas: 20°C - 100°C
	Coefficiente de dilatación térmica lineal [μm/(m·K)]	9.2	Media en el rango de temperaturas: 20°C - 315°C
	Coefficiente de dilatación térmica lineal [μm/(m·K)]	9.7	Media en el rango de temperaturas: 20°C - 650°C
	Calor específico [J/(kg·K)]	526.3	-
	Conductividad térmica [W/(m·K)]	6.7	-
	Punto de fusión [°C]	1604 - 1660	-
	Temperatura de 'solidus' [°C]	1604	-
	Temperatura de 'liquidus' [°C]	1660	-
	Temperatura β-'transus' [°C]	980	-

Tabla 4: Propiedades generales más importantes de la aleación Ti-6Al-4V[13].

En general las características de esta aleación son las siguientes [14]:

- ✓ Resistencia a la corrosión.

El Ti-6Al-4V, forma de manera espontánea e inmediata una fina capa de TiO₂ estable y continua al ponerse en contacto con el oxígeno del aire o agua colindante. Esto explica la elevada resistencia a la corrosión [9][15]. De hecho, el Ti-6Al-4V presenta alta resistencia a la corrosión en soluciones acuosas como agua de mar, ácidos oxidantes, cloruros (en presencia de agua), etc. Las condiciones bajo las cuáles el Ti-6Al-4V puede presentar corrosión son en presencia de ácidos reductores y gases clorados secos.

Al igual que el resto de aleaciones de titanio, el Ti-6Al-4V es susceptible de fragilización por hidrógeno, ya sea por vía catódica o gaseosa. Por ello, es importante minimizar la cantidad de hidrógeno durante el procesado.

✓ Resistencia al desgaste.

El Ti-6Al-4V y las aleaciones de titanio en general, poseen baja resistencia al desgaste y malas propiedades tribológicas [9][16]. Elementos con bajos valores de resistencia a tracción y cizalla, muestran elevados coeficientes de fricción [17]. Debido a la estructura hexagonal compacta (hcp) de las aleaciones de titanio, éstas poseen altos coeficientes de desgaste.

Además, la gran afinidad del titanio con el oxígeno que forma una capa superficial de TiO_2 provoca la transferencia y adhesión de oxígeno en materiales no metálicos, provocando un severo desgaste adhesivo [18]. Debido a esto, las aleaciones de titanio tienden a descascarillarse por lo que no se recomienda su utilización en aplicaciones abrasivas y con desgaste.

✓ Tratamientos térmicos.

Los objetivos de la realización de un tratamiento térmico sobre la aleación Ti-6Al-4V pueden ser [19]:

- Reducir las tensiones residuales producidas en el proceso de fabricación
- Conseguir una adecuada combinación de ductilidad, maquinabilidad, estabilidad dimensional y estructural.
- Incrementar resistencias por medio de procesos de revenido y recocido.
- Optimizar propiedades particulares como la resistencia a la fractura, la resistencia a la fatiga o la resistencia a fluencia a alta temperatura.
- Pueden recibir tratamientos térmicos para conseguir resistencias elevadas

Los tratamientos finales sobre Ti-6Al-4V suelen realizarse en vacío o en atmósfera de gas noble para minimizar la acción del oxígeno e hidrógeno sobre la aleación [20].

✓ Trabajo en caliente.

El Ti-6Al-4V permite el trabajo en caliente con métodos estándar, como la laminación y la forja. Normalmente suele realizarse en el rango de temperaturas aproximado entre 870 y 980 °C [15]. Deben tomarse precauciones para prevenir la formación de TiO_2 en la superficie y al finalizar el proceso, eliminar el TiO_2 existente tras el procesado. El laminado en caliente del Ti-6Al-4V se realiza normalmente a 650 °C.

✓ Trabajo en frío.

Aunque el Ti-6Al-4V puede obtenerse y ser extruido en frío, el proceso está un tanto limitado. Debido a su bajo módulo elástico se hace complicado trabajar con él a temperatura ambiente [15].

✓ Maquinabilidad.

En cuanto a los parámetros de corte, se recomiendan bajas velocidades de corte, altos avances y abundantes taladrinas [15].

2.3. Aplicaciones

Las aplicaciones del titanio en la industria actual son muy extensas y siguen creciendo con el paso del tiempo. A continuación destacaremos algunos sectores como el aeronáutico, el automovilístico y el biomédico.

2.3.1. Sector aeronáutico y aeroespacial

Actualmente, la escasez de recursos energéticos y el crecimiento del consumo, lleva a la industria de la aviación a intentar reducir el consumo energético por pasajero, sin mermar las prestaciones.

Las características fundamentales que hacen al titanio y sus aleaciones interesantes para este sector son su resistencia específica, su resistencia a vida en fatiga y fluencia y su resistencia a fractura. Las primeras aplicaciones de aleaciones de titanio en aviones, datan de finales de 1940 en Estados Unidos.

En la Figura 4 se puede ver la cantidad de titanio empleada en la construcción de diversos aviones comerciales en relación al total del peso operativo en vacío de los mismos, observándose también un mayor uso proporcional de titanio en los modelos de aviones más nuevos.

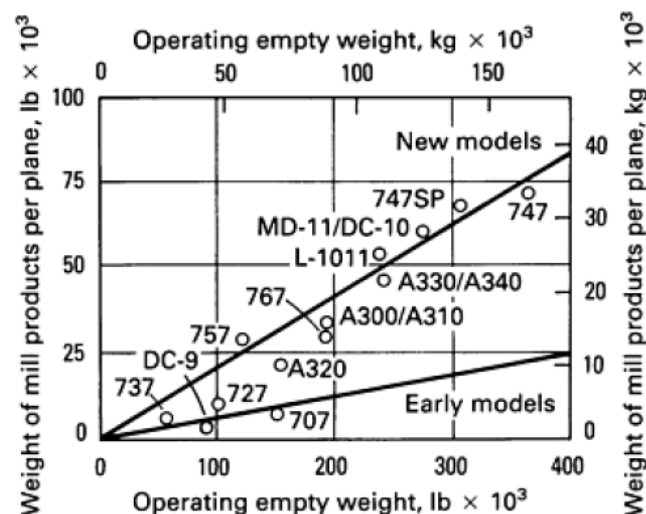


Figura 4: Relación aproximada entre el peso de titanio utilizado y el peso total operativo en vacío para diversos aviones comerciales [5].

Los principales elementos fabricados de aleaciones de titanio son [21]:

- ✓ El fuselaje del avión. Su elección es debida en muchos a la reducción del peso que supone. Además se colocan finas capas de aleaciones de titanio en zonas estratégicas

del fuselaje para evitar la generación y propagación de grietas por fatiga [8].

- ✓ Turbina de gas del motor. Aproximadamente un tercio del peso de la estructura de los modernos motores de la turbina son hechos de titanio. Palas y discos de los compresores son de aleaciones de titanio.
- ✓ Tren de aterrizaje. Este elemento se fabrica de aleaciones de titanio forjadas porque permite evitar la necesidad de ser cambiado durante la vida útil del avión, que era lo que ocurría cuando el tren de aterrizaje era de acero.
- ✓ Tuberías hidráulicas. Principalmente para esta aplicación se usa la aleación Ti-3Al-2.5V.
- ✓ Suelo alrededor de las cocinas y baños. En estos lugares se requiere resistencia a la corrosión y una resistencia moderada por lo que se utiliza titanio puro.
- ✓ Sistema de tuberías de los equipos de descongelación. Estos equipos se fabrican también de titanio puro.
- ✓ Marco de las ventanas de la cabina. Es necesario fabricarlo de aleaciones de titanio forjadas debido a cargas potenciales como el impacto de pájaros. El resto de los marcos de las ventanas se fabrican de aluminio.

El uso de las aleaciones de titanio es considerablemente mayor en aviones militares que aviones comerciales. Esto es debido a las fuertes cargas mecánicas y de temperatura que tienen que soportar los aviones militares por su alta velocidad de crucero. Y además, en los aviones militares priman los requerimientos y en los aviones comerciales el coste.

El 50% del fuselaje de un avión militar es de aleaciones de titanio y entre el 35 y el 50% del peso de un avión de combate es debido al titanio. El lugar más común donde encontrar titanio es el compartimiento del motor donde las temperaturas alcanzan la capacidad del aluminio.

Donde se encuentra la mayor estructura de titanio en los aviones militares es en el cajón del ala que soporta el peso de las alas y algunas veces puede incorporar el diseño de alas con geometría variable [21].

2.3.2. Sector biomédico

Por otra parte, el titanio es ampliamente utilizado en aplicaciones biomédicas, como implantes quirúrgicos (ver Figura 5) y prótesis. El valor del titanio en aplicaciones biomédicas radica en su resistencia a la corrosión por los fluidos corporales y su biocompatibilidad. Las aleaciones de titanio se utilizan en aplicaciones biomédicas que van desde componentes para corazones artificiales, hasta implantes de cadera y rodilla. Los implantes de titanio preparados especialmente con superficies porosas promueven el crecimiento interno del hueso, dando lugar a enlaces hueso-implante más fuertes y duraderos.

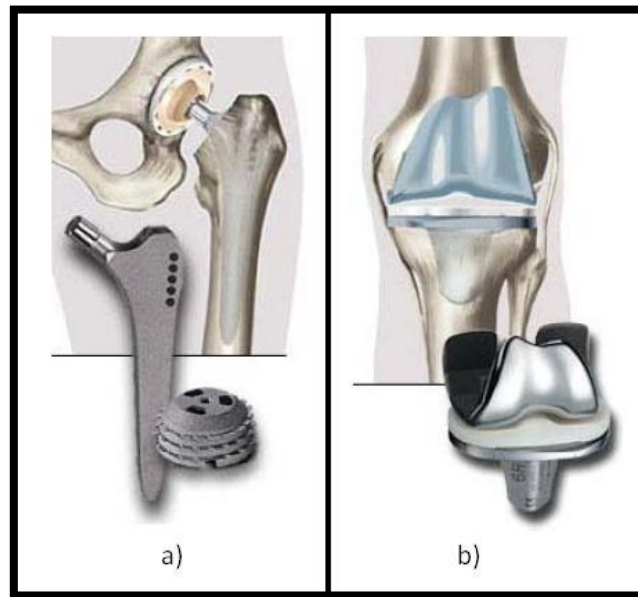


Figura 5: Implantes hechos de titanio; a) Implante de cadera (el vástago se fabrica con una aleación de titanio). b) Implante de rodilla (el plato tibial puede estar fabricado con una aleación de titanio) [22].

Una aplicación biomédica reciente para las aleaciones de titanio es el uso de alambre de la aleación Ti-15Mo-5Zr-3Al para suturas y para la fijación de implantes. Con el alambre de titanio se elimina la corrosión galvánica que se puede producir cuando los implantes de titanio entran contacto con otros materiales para implantes, tales como aceros inoxidable y aleaciones de base cobalto [5].

2.3.3. Sector automovilístico

La industria del automóvil encuentra en el titanio y sus aleaciones un medio para aumentar la eficiencia energética de sus vehículos [23]. Los primeros en introducir de forma masiva al titanio en el proceso de fabricación fueron Toyota [24] (válvulas en el modelo Altezza por vía pulvimetalúrgica) y el grupo Volkswagen [25] (titanio en la suspensión trasera de vehículos). Partes del automóvil susceptibles de ser fabricadas en titanio se muestran en la siguiente figura:

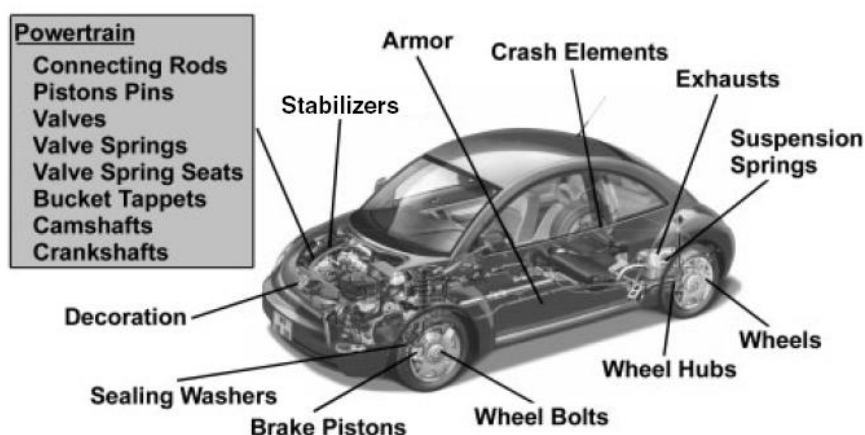


Figura 6: Posibles aplicaciones de titanio en automóviles [9].

A continuación se muestra una tabla en la que se pueden observar los distintos elementos que se han ido fabricando en aleaciones de titanio a lo largo de los años por las diferentes marcas en sus distintos modelos.

Año	Componente	Material	Fabricante	Modelo
1992	Bielas	Ti-3Al-2V- Tierra rara	Honda	Acura NSX
1994	Bielas	Ti-6Al-4V	Ferrari	Todos 12-cil
1996	Tornillos de llantas	Ti-6Al-4V	Porsche	Opción Sport wheel
1998	Pasadores pastillas de freno	Ti grado 2	Daimler	Clase-S
1998	Juntas de sellado de frenos	Ti grado 1s	Volkswagen	Todos
1998	Empuñadura palanca cambio	Ti grado 1	Honda	S2000 Roadster
1999	Bielas	Ti-6Al-4V	Porsche	GT3
1999	Válvulas	Ti-6Al-4V & PM-Ti	Toyota	Altezza 6-cil
1999	Turbina del turbo	Ti-6Al-4V	Daimler	Camión Diesel
2000	Muelles de suspensión	TIMETAL LCB	Volkswagen	Lupo FSI
2000	Tornillos de llantas	Ti-6Al-4V	BMW	Opción M-Techn.
2000	Retenes de válvulas	Aleaciones β -Ti	Mitsubishi	Todos 1.8 l – 4-cil.
2000	Turbina del turbo	g-TiAl	Mitsubishi	Lancer
2001	Sistema de escape	Ti grado 2	General Motors	Corvette Z06
2001	Tornillos de llantas	Ti-6Al-4V	Volkswagen	GTI pack Sport
2002	Válvulas	Ti-6Al-4V & PM-Ti	Nissan	Infiniti Q45
2003	Muelles de suspensión	TIMETAL LCB	Ferrari	360 Stradale

Tabla 5: Componentes de Ti que se han ido introduciendo en los automóviles a lo largo del tiempo [26].

Los automóviles de competición han hecho un extenso uso del titanio en piezas del motor, en el sistema de transmisión, componentes de la suspensión, bielas, etc.

2.3.4. Otros sectores

El titanio es también muy utilizado en procesos químicos y petroquímicos; el uso del titanio (incluyendo todo tipo de recipientes, bombas, columnas de fraccionamiento, válvulas, etc.) es esencial para la fabricación de ciertos productos químicos. La Figura 7 muestra dos

aplicaciones típicas del titanio comercialmente puro.

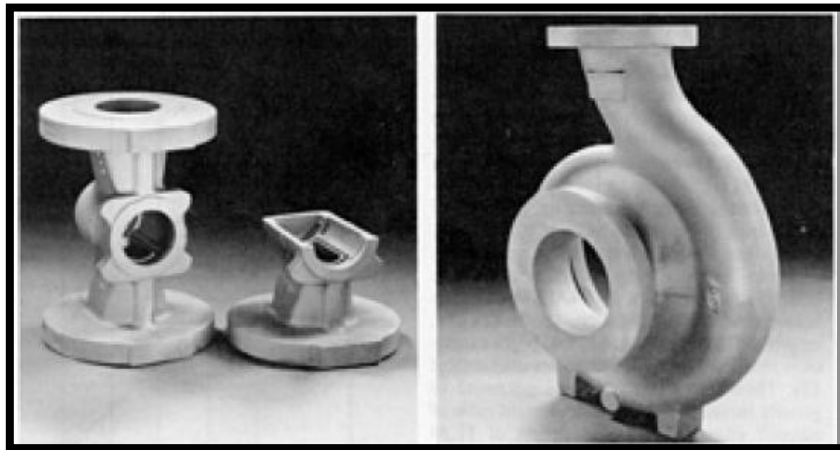


Figura 7: Algunas aplicaciones del titanio comercialmente puro. A la izquierda, el cuerpo de una válvula; a la derecha, el cuerpo de una bomba [5].

El titanio encuentra aplicaciones también en la producción de energía y su almacenamiento, como intercambiadores de calor de placas, condensadores y tuberías (incluyendo las tuberías por las que circula agua del mar cuando se necesita ésta para refrigeración). En las plantas generadoras de energía, es también utilizado el titanio para los álabes de las turbinas de vapor y para los anillos de retención de los generadores. Otra aplicación importante se da en los condensadores principales de las centrales nucleares, que deben permanecer libres de fugas [9].

Las propiedades únicas del titanio lo convierten en un metal muy atractivo a los diseñadores en una gran variedad de industrias. El titanio es todavía relativamente caro en comparación con el acero y el aluminio, pero es de esperar que, dado que su uso es cada vez mayor, los costes de producción se vayan reduciendo, resultando esto en un crecimiento de la diversidad de aplicaciones.

Otras aplicaciones del titanio pueden verse en la arquitectura; arquitectos japoneses han utilizado titanio como material de construcción desde hace algún tiempo. Un ejemplo de ello es el techo del Acuario Municipal de Kobe, que utiliza aproximadamente 11 toneladas de titanio que, siendo más costoso que el acero inoxidable, se considera rentable en las estructuras construidas en las zonas tropicales y otras áreas, donde los edificios están expuestos a fuertes y calientes vientos marítimos, teniendo que soportar ambientes relativamente más corrosivos que en otras zonas [2].

Otros ejemplos de las múltiples utilidades del titanio son: herramientas (llaves inglesas, alicates, tijeras), muelles y bridas (aleaciones Ti-Ni), recipientes utilizados para el procesado de alimentos, superconductores (alambres de aleación Ti-Nb para la fabricación de potentes electroimanes, rotores de generadores superconductores), joyería y relojería, monturas de gafas, aplicaciones en el campo de la óptica (obturadores de cámaras), equipamiento deportivo (cuadros de bicicletas, raquetas de tenis, palos de golf, piezas de alpinismo como

ganchos y tornillos, componentes de trineos) e incluso instrumentos musicales [5].

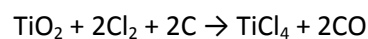
2.4. Fabricación del titanio y sus aleaciones

2.4.1. Métodos de obtención

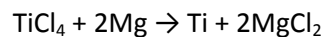
Proceso Kroll

El proceso Kroll desarrollado en 1937 por el doctor Wilhelm Kroll, en asociación con Siemens y Helske consiste en la reducción del tetracloruro de titanio (TiCl_4) a unos 800°C , con magnesio molido, en el vacío o bajo una atmósfera inerte (si no lo fuera, el titanio reaccionaría con el oxígeno y el nitrógeno del aire). Este fue el primer proceso que permitió la obtención de cantidades apreciables de titanio puro y es el método más empleado para la obtención industrial de titanio [4]. El proceso consta de los siguientes pasos:

- Obtención de tetracloruro de titanio por cloración a 800°C , en presencia de carbón, mediante la reacción:



- Se purifica el tetracloruro de titanio mediante destilación fraccionada.
- Se reduce el TiCl_4 con magnesio o sodio molido en una atmósfera inerte, con la reacción:



- El titanio forma una esponja en la pared del reactor, la cual se purifica por lixiviación con ácido clorhídrico diluido. El MgCl_2 se recicla electrolíticamente.
- Se compacta la esponja resultante. Si se reduce el TiCl_4 mediante sodio en lugar de magnesio, la esponja resultante es granular, lo que facilita el proceso de compactación.
- Se funde la esponja en un horno con un crisol de cobre refrigerado, mediante un arco eléctrico de electrodo consumible en una atmósfera inerte.
- Si se desea mejorar la pureza y homogeneidad del lingote, se repite el paso anterior.

En la siguiente figura se puede ver un esquema del proceso:

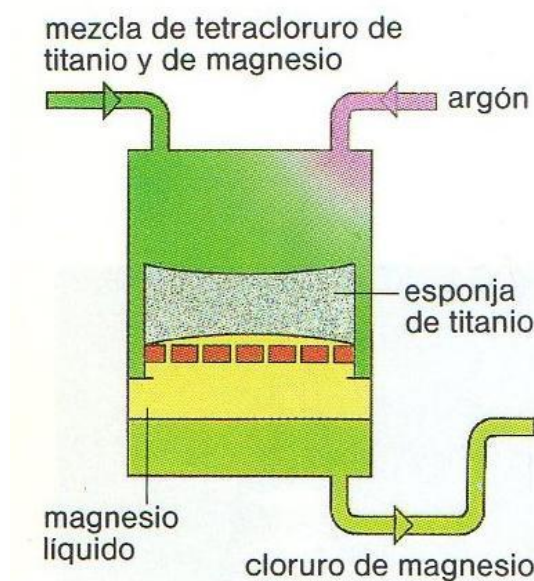


Figura 8: Esquema de la elaboración del titanio por el procedimiento Kroll [27].

Proceso de Hunter.

El proceso de Hunter es aproximadamente 30 años anterior al proceso de Kroll y muy similar a él, con la diferencia de que para reducir el tetracloruro de titanio (TiCl_4) se utiliza sodio en lugar de magnesio [27].

Electrolisis de TiCl_4 en baños de sal fundida.

Con objeto de reducir el gran consumo energético del proceso Kroll (del orden de 1.7 veces el requerido para la obtención del aluminio), se encuentran en desarrollo procedimientos de electrolisis en sales fundidas (cloruros u óxidos) [6]. El metal obtenido tiene forma de esponja y debe ser refundido en un horno eléctrico, al vacío o en atmósfera inerte [2]. Este tipo de procedimientos aún no ha encontrado aplicación comercial.

Método de Van Arkel-De Boer.

Este método fue desarrollado con posterioridad al de Kroll. Se basa en la purificación del titanio mediante descomposición con yodo; este método es poco usado industrialmente y suele emplearse únicamente para la preparación de titanio de muy alta pureza [6], con fines de investigación y a escala de laboratorio.

2.4.2. Procesado del titanio

El procesado del titanio presenta algunas dificultades técnicas, generalmente derivadas de la alta reactividad del metal. Aunque hoy en día es posible procesar el titanio en condiciones que garantizan la calidad del producto final, los procesos necesarios resultan más costosos que los correspondientes en la industria del acero.

La dificultad en su procesado aumenta a altas temperaturas, especialmente en los

procesos de moldeo, donde el metal fundido tiende a reaccionar con los moldes cerámicos [28]. La alta reactividad del titanio con la mayoría de los elementos químicos, requiere que se empleen técnicas de fusión especiales, como la fusión con arco y la fusión por inducción, para evitar la introducción de impurezas en el material.

El titanio también puede contaminarse con elementos presentes en la atmósfera de trabajo debido a que presenta una elevada solubilidad de O y N en comparación a la de otros metales. Reacciona con O, H₂O, CO₂, H, N, etc, por lo que es necesario emplear hornos de vacío o atmósferas inertes además de efectuar una limpieza y secado de las superficies para no afectar a las propiedades del material durante su procesado o tratamiento térmicos. Debe evitarse la presencia de aceites, huellas de manos, grasas y pinturas en la superficie. La fragilización por contaminación incrementa la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión.

Durante el procesado del titanio debe evitarse especialmente la absorción de H, que reduce notablemente la resistencia a fatiga del material. La diferencia respecto a la oxidación es que el H no crea una superficie visible que pueda ser revisada para controlar su contaminación. Debido al alto coste de las atmósferas protectoras, los tratamientos térmicos del titanio se suelen realizar en hornos convencionales, por lo que siempre existe presencia de H durante el procesado. El H puede proceder de la combustión incompleta de los hidrocarburos del combustible de los hornos, o bien de la descomposición del vapor de agua en los hornos eléctricos. Para evitar la absorción de H, se introduce al menos un 5% de oxígeno en la corriente de gas, disminuyendo la presión parcial de H y creando una capa protectora de óxido en el titanio que retrasa la incorporación de H en la superficie [29].

Por otro lado, los elementos O y N son fuertes estabilizadores de la fase alfa. El titanio absorbe el O a mayor velocidad que el N, pero este último tiene un mayor efecto endurecedor con menor concentración [30][31]. Estos elementos contribuyen al endurecimiento por solución sólida intersticial, por lo que debe tenerse una precaución especial al calentar titanio a altas temperaturas en atmósferas no controladas. Este fenómeno aumenta la resistencia y dureza del material, mientras que reduce su resistencia a fatiga y ductilidad. La contaminación de la superficie del material produce la formación de un revestimiento de fase alfa conocido como 'alpha case', que provoca el endurecimiento superficial del material y resulta muy abrasivo para las herramientas de mecanizado a alta velocidad, por lo que debe eliminarse mediante procesos mecánicos o químicos.

Algunos métodos muy utilizados para el procesado del titanio son el moldeo, la forja o la metalurgia de polvos; este último, por su importancia en el presente proyecto, se desarrollará en el siguiente apartado.

3. Metalurgia de polvos y tratamientos

La pulvimetalurgia (PM) se define como la tecnología de conformado que permite obtener componentes metálicos a partir de polvos [32].

En líneas generales, algunas de las principales ventajas del conformado de una pieza por pulvimetalurgia son las siguientes [33][34]:

- Eliminación o minimización del mecanizado.
- Eliminación o minimización de pérdidas de material en forma de chatarra.
- Mantenimiento de las tolerancias dimensionales.
- Buen acabado superficial.
- Posibilita la fabricación de piezas con geometría complicada, siendo inviable por otros métodos convencionales.
- Es Adecuado para la fabricación de un elevado volumen de piezas.

Algunos de los principales inconvenientes de la metalurgia de polvos se enumeran a continuación [32]:

- Alto coste para pequeñas producciones.
- Presencia de porosidad que suele disminuir las propiedades mecánicas del material, principalmente la tenacidad.

Los cuatro principales pasos para la fabricación de piezas por vía pulvimetalúrgica son:

- Producción de polvos.
- Mezclado de polvos.
- Compactación de polvos.
- Sinterización

En la Figura 9 se muestra un esquema con los pasos generales de la PM, incluyendo los pasos anteriormente citados y algunos pasos opcionales más.

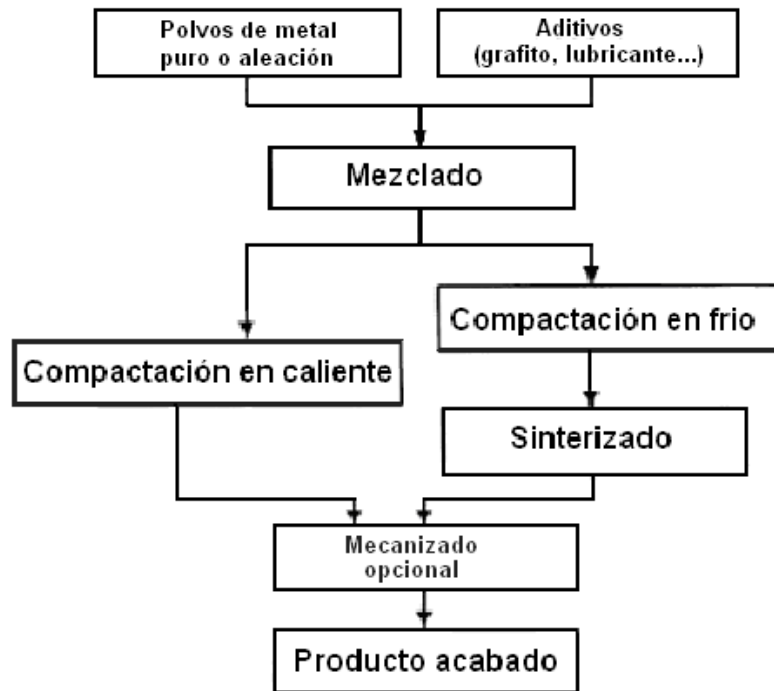


Figura 9: Pasos generales en el proceso de la PM [28].

3.1. Obtención de polvos.

La mayoría de los materiales metálicos en la naturaleza no se encuentra en forma de polvo. Uno de los principales retos de la industria PM del titanio es conseguir polvo económico y apto para ser procesado por las distintas técnicas pulvimetalúrgicas. Los productores de polvo tienen que ser capaces de garantizar una calidad uniforme del polvo, ya que pequeñas variaciones de composición o de morfología pueden influir notablemente en el procesado del material y en las propiedades finales de los componentes fabricados. Existe una gran variedad de procesos para la obtención del mismo y el método elegido dependerá de las características finales deseadas. Los procedimientos más utilizados son [35]:

- **Mecánicos:** el método más empleado para la fabricación de polvo por este procedimiento es la utilización de molinos, como pueden ser de martillos (partículas de 1 mm), bolas y planetarios (partículas de 1 a 100 micras).

Recientemente, se está empleando también un método para la obtención de polvos metálicos denominado aleación mecánica; consiste en un proceso de molienda a elevada energía mediante el cual se producen materiales con composiciones y microestructuras singulares y, generalmente, implica una mezcla de polvos y un afinamiento en un contenedor bajo atmósfera de argón. Las aleaciones se forman tras la soldadura, fractura y una nueva soldadura de las partículas, consiguiendo una microestructura extremadamente fina y homogénea [36]. Es una técnica para producir aleaciones intermetálicas y compuestos como la aleación Ti-6Al-4V.

Investigaciones realizadas [37] reflejan cómo la obtención de polvos de titanio y sus aleaciones por medio de la aleación mecánica, en contraste con el método de atomización por gas, introduce carburos y óxidos que causan un incremento de la resistencia, una mayor dureza y una menor ductilidad.

- **Químicos:** los métodos principales son por condensación, reducción de óxidos, precipitación. Se obtienen polvos muy finos y redondeados con gran pureza.
- **Electroquímicos:** pirólisis, electrolítico, reducción de sólidos. Por estos procedimientos se obtiene una pasta que habrá que moler posteriormente para obtener el polvo.
- **Atomización:** en agua o en gas. Es el proceso de obtención de polvo más importante. En este proceso, el metal fundido es separado en pequeñas gotas que luego son congeladas rápidamente antes de que entren en contacto entre ellas o con una superficie sólida. Los dos principales métodos para desintegrar la delgada corriente de metal fundido y solidificar sus partículas son:

Atomización con gas: consiste en someter a la corriente de metal fundido al impacto de fuertes golpes de gas (generalmente aire, nitrógeno o argón).

Atomización con líquido: consiste en someter a la corriente de metal fundido al impacto de fuertes golpes de líquido (generalmente agua).

Variando diferentes parámetros del proceso se puede controlar el tamaño de las partículas. En la Figura 10 se puede observar un esquema del proceso de atomización con agua.

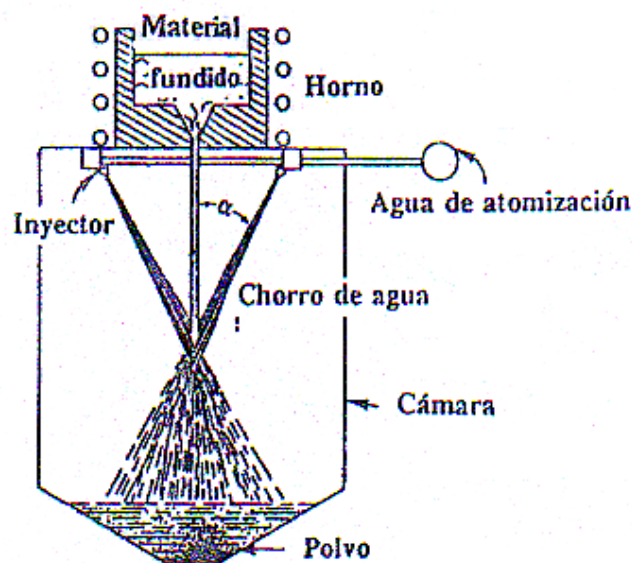


Figura 10: Esquema del proceso de atomización con agua [32].

El polvo producido por la técnica de atomización con gas es esférico y el tamaño de las partículas depende de los compuestos, pero suele estar en el rango 100µm – 500µm.

Por otro lado, se ha desarrollado un proceso de atomización con gas para el titanio, en el cual, mientras una barra de titanio puro o aleación funde, chorros de gas (generalmente argón o helio) desintegran el metal fundido transformándolo en gotas, las cuales solidifican mientras están girando en la cámara de atomización. El polvo resultante en este caso es fino, con un tamaño medio de partículas de 70µm aproximadamente. Este proceso ha sido utilizado para la obtención de titanio comercialmente puro y para la obtención de aleaciones como la Ti-6Al-4V [38].

3.2. Mezclado de polvos

En la etapa del mezclado se debe alcanzar una mezcla homogénea de los materiales y añadir el lubricante. La principal función del lubricante es la de reducir la fricción entre el polvo metálico y las superficies de las herramientas utilizadas en el proceso. Además, el lubricante debe favorecer el deslizamiento punzón-matriz durante la compactación, y así, ayudar a conseguir una densidad uniforme en todo el compactado. Asimismo, el lubricante ayuda también a la eyección del compactado, minimizando la posibilidad de formación de grietas [39].

3.3. Compactación de polvos

La compactación pretende transformar el polvo de metal en una pieza con una forma y densidad determinada y una resistencia en verde (suficiente) para poder ser manipulada sin fracturarse [40]. Consiste en llenar con una cantidad de polvo determinada, una matriz con la forma de la pieza que se quiere obtener, teniendo en cuenta la variación dimensional producida después de la sinterización. Una vez llenada la cavidad de polvo, se aplica presión, obteniendo de esta forma la pieza en verde. La presión a la cual se somete la mezcla durante esta etapa suele variar entre los 150 MPa y los 900 MPa. La mezcla debe ser presionada lo suficiente para que soporte la fuerza de la eyección del molde. Debido a que los polvos metálicos bajo presión no se comportan como líquidos, la presión no es transmitida uniformemente por el molde, por lo que la densidad tampoco es uniforme; además, podría haber fugas (en mayor o menor medida según proceso empleado) de material durante la compactación por falta de hermeticidad, lo que induciría una menor uniformidad de densidad en la pieza. Por esto, la obtención de buenas densidades en la pieza depende en un alto grado del diseño de la herramienta que aplica la presión [39].

Hay dos formas de compactación, la compactación uniaxial y la compactación isostática las cuales se describirán a continuación.

3.3.1. Compactación uniaxial.

En el caso de la compactación uniaxial, las dos variantes más importantes son la compactación uniaxial de simple efecto y la de doble efecto. En los dos casos se produce el llenado de la matriz por gravedad.

En el caso de la compactación uniaxial de simple efecto, el punzón superior aplica presión a la mezcla una vez que ésta ha sido vertida sobre la matriz. Después de la compactación, el punzón superior se retira y el punzón superior sube para la extracción de la muestra (ver Figura 11).

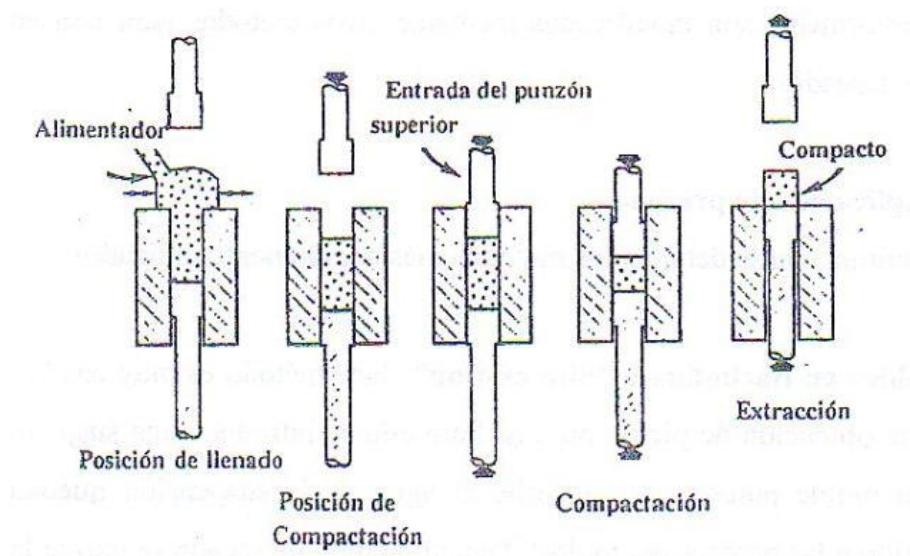


Figura 11: Proceso de compactación uniaxial [32].

El problema de este proceso es que no se consigue una densidad uniforme en la pieza, decreciendo ésta en la dirección y sentido de avance del punzón en la fase de aplicación de presión.

En el caso de compactación de doble efecto el proceso es muy similar, con la diferencia de que tanto el punzón superior como el punzón inferior aplican presión sobre la pieza. Es un método un poco más complejo que el de simple efecto, pero se obtiene una densidad más homogénea, ya que, al ser la aplicación de presión por ambos lados, la densidad es aproximadamente igual en las dos caras de la pieza, pero menor (simétricamente) a medida que nos acercamos a la zona central de la pieza.

3.3.2. Compactación isostática

En este tipo de compactación, la presión se transmite mediante un fluido en lugar de transmitirse mediante punzones, como ocurría en la compactación uniaxial. La presión comprime un molde donde está contenido el polvo a compactar.

La principal ventaja en la compactación isostática es que se obtienen piezas con

densidad uniforme. El fluido empleado suele ser agua, aunque también pueden utilizarse gases. Este método puede realizarse tanto en frío ('Cold Isostatic Pressing', CIP, (Compactación isostática en frío)) como en caliente ('Hot Isostatic Pressing', HIP, (Compactación isostática en caliente)).

Una gran ventaja de la compactación isostática en caliente es que no es necesaria una sinterización posterior [32].

3.3.3. Sinterización

La sinterización es un tratamiento térmico realizado a temperatura inferior del punto de fusión del componente principal, buscando aumentar la densificación del material proporcionando la resistencia y dimensión final de la misma. La etapa de la sinterización es una etapa crítica para el proceso de la metalurgia de polvos. Es aquí en donde la pieza adquiere la resistencia para realizar su función ingenieril, para la cual se ha fabricado.

El proceso debe realizarse en atmósfera protectora, como por ejemplo en vacío, para conseguir evitar la oxidación del material y otras reacciones no deseadas en el proceso.

Las etapas de la sinterización pueden resumirse en tres puntos [41]:

- En la primera, se produce el acercamiento y unión inicial de las partículas y el crecimiento de cuellos entre ellas. El mayor número de contactos provoca un redondeamiento de los poros, a la vez que se produce una cierta densificación de la pieza.
- En la segunda, continúa el bordeamiento de los poros y comienza el cierre de los canales, dando lugar a la aparición de poros aislados. En esta etapa se produce la mayor densificación.
- En la tercera, se intensifica el cierre de canales dando lugar a poros aislados cada vez más esféricos. La densificación continúa desarrollándose lentamente.

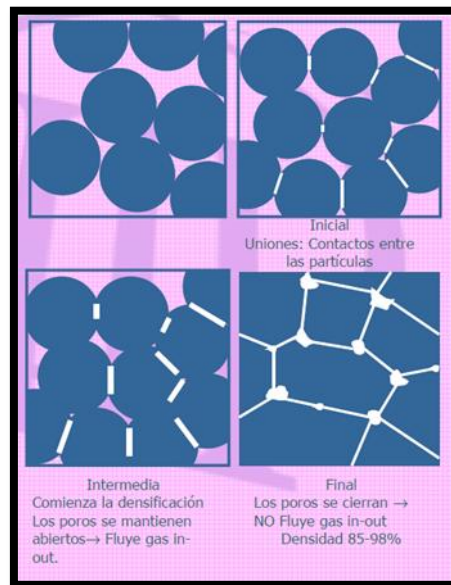


Figura 12: Fases del proceso de sinterización [42]

Los principales mecanismos de transporte que se producen durante la sinterización son: difusión en superficie y volumen, evaporación-condensación, fluencia viscosa.

3.4. Técnicas de recubrimiento

Existen numerosas técnicas de recubrimiento para mejorar la protección de las superficies de las aleaciones. La selección del proceso de recubrimiento depende del diseño del componente y su aplicación. A continuación se muestran algunas de las técnicas de recubrimiento más comunes.

Recubrimientos por proyección (Spray Coatings)

Una manera de recubrir aleaciones es por medio de proyecciones. El proceso consiste en suministrar suficiente energía cinética y térmica para crear una nube de partículas, impulsándolas hacia el sustrato a recubrir por medio de un gas a alta presión [43]. El material de partida (metálicos, cerámicos y algunos polímeros) se suministra en forma de polvo, varilla o alambre. Las pequeñas gotas de flujo se adhieren a la superficie y solidifican formando el recubrimiento.

Si la energía cinética suministrada carece de aporte térmico, el proceso se denomina proyección fría (cold spray); si se realiza con aporte térmico, proyección térmica (thermal spray). Otra subdivisión posible dentro de este tipo de recubrimientos puede ser según la forma de fundir el material con que recubre: por plasma (plasma spray) o por arco eléctrico (arc electric spray).

Deposición física de vapor (Physical vapor depositon, PVD)

En esta técnica el material de recubrimiento, inicialmente en estado sólido o líquido, se vaporiza por medio de procesos físicos en iones, átomos o moléculas, sin ninguna reacción química [44].

El material vaporizado es transportado a través de un ambiente gaseoso de baja presión o en vacío hasta el sustrato, en el cual condensa. Las capas depositadas suelen tener un espesor que puede ir desde unos pocos nanómetros hasta miles de ellos. No obstante, el PVD permite formar recubrimientos multicapa, de manera que se pueden conseguir recubrimientos de gran espesor.

Existen numerosos procesos PVD y la diferencia entre ellos suele residir en la forma de vaporizar el material [14]. Se pueden dividir los procesos PVD en las siguientes categorías: evaporación en vacío (vacuum evaporation), por arco eléctrico (electric arc), deposición por chisporroteo (sputter deposition), y deposición iónica (ion plating).

Deposición química de vapor (Chemical Vapor Deposition, CVD)

El CVD consiste en la deposición de elementos sobre una superficie por la reacción química de un gas o vapor [45]. El sustrato a recubrir se calienta en una atmósfera en presencia de un componente volátil del material que reviste. Los elementos depositados son átomos, moléculas o una combinación de ambos.

Recubrimientos difusivos

Los recubrimientos difusivos ('diffusion coatings') consisten en la aplicación de calor a una o más capas depositadas sobre un soporte de metal [40].

Los recubrimientos por difusión se depositan, bien calentando el sustrato en una atmósfera inerte en presencia del polvo a recubrir (difusión estado-sólido) o bien, calentándolo en una atmósfera en presencia de un componente volátil del material que reviste ('out-of-contact gas-phase deposition') [46].

Cementación en paquete (Pack cementation)

En cualquier caso, el método de recubrimiento difusivo más ampliamente utilizado, junto con varios métodos de recubrimiento de lecho fluidizado y pintura de polvos en metales, es el denominado *pack cementation*, que es un proceso de deposición que crea un recubrimiento difusivo [47].

Este proceso es un variante del CVD en el que los gases volátiles reaccionantes se generan durante el proceso de deposición. Este proceso implica que los componentes a tratar estén inmersos en una mezcla en polvo que contiene:

- Un metal puro o una aleación del material que formará el recubrimiento, por ejemplo, aluminio.

- Un activador, habitualmente una sal halógena (como el Cloruro de amonio NH_4Cl) y un diluyente inerte (como la alúmina Al_2O_3).

A continuación, el conjunto se calienta a una elevada temperatura (900-1100 °C), con lo que el activador se descompone y libera gas halogenado, el cual reacciona con el elemento metálico para formar haluro metálico volátil. Posteriormente el haluro metálico experimenta una descomposición en la superficie de las piezas a tratar para formar la capa de recubrimiento, y a continuación, las capas de recubrimiento depositadas se tratan térmicamente para formar el recubrimiento difusivo.

Los parámetros a tener en cuenta en el proceso son la concentración de los gases reaccionantes y la temperatura de la reacción.

Este proceso es simple, barato y fácilmente reproducible, lo que le hace adecuado para el recubrimiento de un gran número de piezas de forma compleja, que es lo ha hecho que este proceso sea extensamente usado para la protección contra el desgaste y la corrosión de piezas de maquinaria de gran responsabilidad; válvulas y camisas de motores, álabes de turbinas, etc.

El método, además de metales como el aluminio, puede usar también cromo, silicio o boro, a temperaturas inferiores.

Las limitaciones de este proceso son:

- La fácil inclusión de contaminantes
- La gran cantidad de polvo metálico que se desperdicia al comienzo del proceso.
- La intensa labor de limpieza de las piezas después del proceso de deposición y antes del tratamiento térmico que forma el recubrimiento.
- Los relativamente largos tiempos del ciclo de recubrimiento.

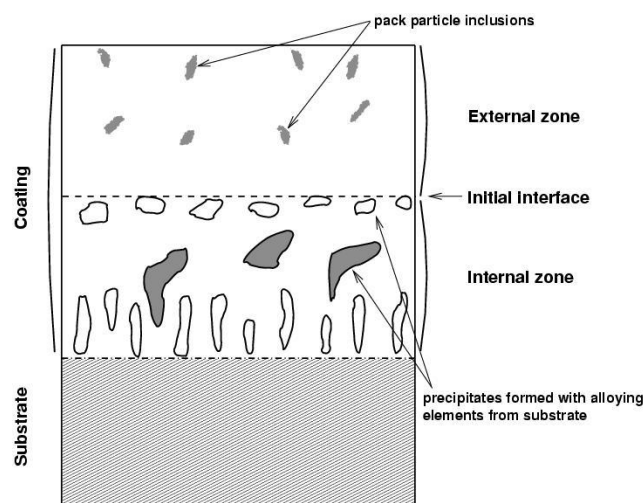


Figura 13: Ilustración esquemática de una capa de haluro de aluminio obtenida por *pack cementation* [48].

Implantación iónica.

La implantación iónica consiste en el bombardeo de un material sólido (sustrato) con átomos ionizados de media-alta energía.

Con este método, se puede alear la capa superficial de prácticamente cualquier especie elemental que forme el sustrato. Esta aleación superficial se puede realizar con independencia de criterios termodinámicos tales como la solubilidad y la difusividad; estas ventajas, junto con la posibilidad adicional de ser un proceso a baja temperatura, han impulsado la utilización de este método en las aplicaciones en las que las limitaciones de los cambios dimensionales y la posible delaminación de los revestimientos convencionales son una preocupación [46].

3.4.1. Efecto halógeno

El efecto halógeno consiste en el hecho de que es posible una mejora significativa de la resistencia a la oxidación mediante pequeñas cantidades aleantes superficiales de elementos halógenos, como el flúor, el cloro (como es el caso de este proyecto), el bromo y el yodo. Un elemento halógeno es implantado en la interfase metal-óxido, promoviendo la formación selectiva de halogenuros gaseosos de aluminio ($AlX_{(g)}$), siendo X un halógeno) a una temperatura por encima de los 700°C, los cuales se van oxidando para dar Al_2O_3 mientras se produce su proceso difusivo hacia el exterior, de manera que empieza a crecer una capa protectora superficial de Al_2O_3 [49]. Dicho de otra forma, las pequeñas cantidades de halógenos en la interfase metal-óxido activan un mecanismo de oxidación selectiva del aluminio, de tal manera que se pasa de una cinética rápida de oxidación en la que se tiene una capa mixta de óxidos (TiO_2 y Al_2O_3), a una cinética de oxidación lenta en la que sólo se está oxidando el aluminio, por lo que la capa de óxidos formada sólo contiene Al_2O_3 [50], la cual es mucho más protectora frente a nuevas reacciones de oxidación que la capa de TiO_2 .

En particular, dicho efecto halógeno se da en aleaciones γ -TiAl [51], ya que de recientes investigaciones [52] [53] se desprende que la resistencia a la oxidación de estas aleaciones puede ser mejorada sustancialmente a través de microaleaciones superficiales con halógenos. Dichas investigaciones muestran que cuando hay implantación de un halógeno se forma una capa de óxido (con cinética lenta) constituida únicamente por Al_2O_3 , mientras que cuando no hay implantación de halógeno, se forma una capa de óxidos mixta (con cinética rápida), constituida por TiO_2 y por Al_2O_3 ; se confirma así, en este caso, la presencia del efecto halógeno (tal y como se describió anteriormente). Resultados similares de dicho efecto halógeno han sido descritos por otros investigadores [54] [55].

Se ha comprobado el efecto halógeno en la aleación Ti-6Al-4V sobre muestras pulvimetalúrgicas en las que se había realizado un tratamiento previo a 950°C o a 200°C. En el caso del tratamiento a 950°C se formó una capa de alúmina durante del tratamiento, mientras que en el tratamiento a 200°C no se llegó a formar dicha capa. Sin embargo, al realizar el tratamiento previo sobre muestras pulvimetalúrgicas a 600°C se conduce a efectos muy perjudiciales en la resistencia a oxidación posterior, debido a la formación rápida e

incontrolada de una espesa capa de óxido de titanio [56].

Como continuación a ese estudio se ha desarrollado este proyecto final de carrera. El objeto de este proyecto es estudiar el efecto halógeno en la aleación Ti-6Al-4V y su comportamiento en condiciones aeronáuticas.

4. Corrosión

4.1. Formas/Tipos de corrosión (definición y causas)

La corrosión produce grandes pérdidas económicas tanto de forma directa como indirecta. De forma directa ya que es necesario reponer la maquinaria, estructura o componentes afectados por la corrosión. De forma indirecta ya que produce interrupciones en la producción, pérdidas de producto, contaminación de cationes metálicos, pérdidas de rendimiento, pérdidas por sobredimensionamiento, accidentes, etc.

Este hecho se evidencia analizando el producto interior bruto de un país: entre el 3 y el 4% del PIB de un país se pierde como consecuencia de los procesos de corrosión y degradación de materiales, los cuales afectan a gran variedad de sectores (transporte, medio ambiente, industria química...). También se estima que entre el 20 y el 25% de estas pérdidas puede evitarse si se utilizan los materiales y métodos de protección adecuados. Por tanto, el estudio de los fenómenos de corrosión y métodos de protección sigue siendo de gran importancia tecnológica hoy en día [57].

La corrosión es un fenómeno de descomposición gradual del material que tiene lugar cuando existe una reacción química directa entre la superficie del material y la atmósfera que lo rodea [58]. La corrosión electroquímica se produce cuando entran en contacto directo dos metales a través de un elemento conductor (electrolito) que permita la circulación de cargas. El material metálico más electronegativo se oxidará (cederá electrones) respecto al que sea menos electronegativo, que se reducirá (captará electrones). En muchas ocasiones, en lugar de dos elementos en contacto directo entre sí, y en un medio que permita la circulación de sus iones, se produce la corrosión de un metal por estar en un medio electrolítico. En estas condiciones, la acción de ceder electrones y de captarlos la desempeña el mismo material, pero en distintas regiones de su superficie (Figura 14).

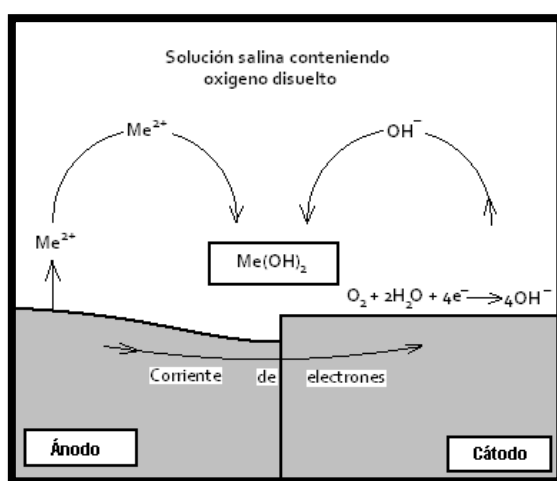


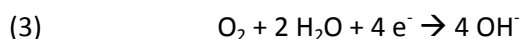
Figura 14: Esquema de la corrosión electroquímica en un medio básico [59].

Toda reacción de corrosión constará de dos semirreacciones:

- Reacción anódica: oxidación del metal en el que se forman aniones metálicos, que pasa al electrolito, y se desprenden electrones:



- Reacción catódica: reducción de protones (en medio ácido) o la reducción de oxígeno (en medio neutro o básico):



La diferencia de potencial entre ambas regiones (anódica y catódica) que es la base para que se produzca esta reacción, aparecerá como resultado de diferencias en el sistema como, por ejemplo, las heterogeneidades de la fase metálica, heterogeneidades del medio o diferencias en las condiciones físicas. A continuación se detallan estas causas [58] [60].

Heterogeneidades de la fase metálica

Constituyen la causa más frecuente de corrosión electroquímica. Los tipos más importantes son los siguientes:

- ✓ Bordes de grano:

En los límites de grano existen irregularidades en el apilamiento atómico debido al encuentro de diversos granos con direcciones de crecimiento distintas, lo que da origen a que el límite entre dos granos represente una región heterogénea comparada con el interior del grano. En esta región las distancias interatómicas son mayores y, por tanto, menor la energía de enlace.

Como consecuencia de ello es más fácil que un átomo localizado en el límite abandone la red cristalina y pase a disolución, por lo que el borde de grano suele presentar comportamiento anódico respecto al interior del mismo. En la figura 15 se muestra una sección de un metal atacada en los bordes de grano.

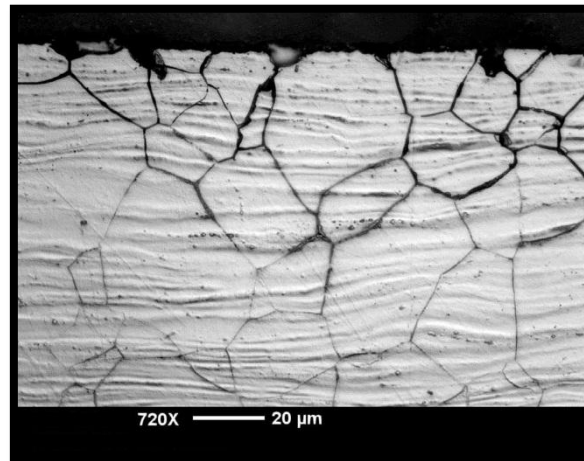


Figura 15: Vista de una sección transversal de un material atacado por corrosión intergranular [61].

✓ Diferencias de fase:

La presencia de una fase de composición química distinta puede facilitar procesos de ataque por fenómenos galvánicos, las regiones con distinto potencial electroquímico provocan la aparición de pilas locales de corrosión.

Este fenómeno es muy común en las microestructuras bifásicas como la perlita, formada por ferrita y cementita (figura 16).

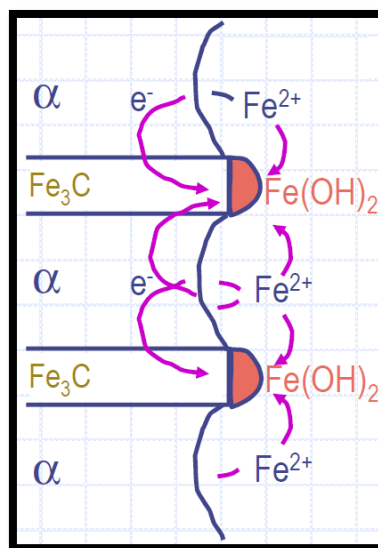


Figura 16: Esquema de la corrosión por presencia de dos fases en la perlita [60].

✓ Orientación de los granos:

Los granos orientados en diferentes direcciones exhiben diferentes potenciales por la distinta densidad atómica que muestran sus planos. A mayor densidad menor carácter anódico.

✓ Dislocaciones:

La presencia de dislocaciones y concretamente de las regiones que constituyen el vértice de la dislocación se traduce en líneas de átomos menos estrechamente enlazados con

los vecinos de la red metálica y para ellos es más fácil abandonar la red. Por tanto las zonas de acumulación de dislocaciones suelen presentar un comportamiento anódico generándose micropilas de corrosión.

✓ Segregaciones:

La diferencia de composición química entre la periferia y el centro del lingote producidas durante el proceso de solidificación genera regiones de distinto potencial.

Heterogeneidades del medio

Los cambios en la composición del medio en contacto con el metal dan lugar a diferencias de potencial entre distintas zonas del mismo. Los casos más frecuentes son:

✓ Pilas de concentración iónica o salina:

Las pilas de concentración se producen al entrar el metal en contacto con un medio que muestre zonas con diferente concentración iónica. La zona en contacto con una concentración menor tendrá menor potencial de reducción y se comportará anódicamente.

Este fenómeno es típico de tuberías enterradas en suelos que presentan diferentes composiciones químicas en zonas distintas o en plantas químicas cuando se conducen fluidos cuya composición se modifica a lo largo del trayecto.

✓ Pilas de aireación diferencial:

Zonas de diferente presión de O_2 conducen a diferencias de potencial en distintas zonas de un metal. La región en contacto con un bajo contenido en oxígeno tendrá menor potencial, actuará de ánodo y sobre ellas se producirá la reacción de corrosión. La zona más aireada presentará comportamiento catódico y sobre ellas se producirá la reducción del O_2 . Algunos ejemplos en los que se da este fenómeno son (1) en los poros de un metal porque en éstos hay escasez de oxígeno o (2) en metales parcialmente sumergidos en disolución acuosa, por ejemplo, en el mar, en los que la región próxima a la línea de inmersión proporciona un fácil acceso al oxígeno.

Diferencias en las condiciones físicas

También pueden surgir heterogeneidades electroquímicas, aun en el caso de metales y medios homogéneos, si determinadas condiciones físicas experimentan variación de una a otra zona de la pieza metálica.

✓ Temperatura:

Las zonas más calientes tienden a actuar de manera anódica frente a las de menor temperatura. Ejemplos para estas pilas son los intercambiadores de calor y calderas.

✓ Campos eléctricos:

Este caso corresponde fundamentalmente a la formación de áreas anódicas y catódicas en las estructuras metálicas enterradas o sumergidas debido a la presencia de corrientes vagabundas o erráticas (fugas de corriente). Sus efectos son a veces desastrosos.

4.2. Corrosión en las aleaciones de Titanio

Las aleaciones de titanio tienen una alta resistencia a la corrosión electroquímica. De todas ellas, las aleaciones α son las que tienen mejor resistencia a la corrosión.

La excelente resistencia a la corrosión de las aleaciones de titanio resulta de la formación de películas de óxido muy estables, continuas, altamente adherentes y protectoras en las superficies metálicas. Porque el titanio es altamente reactivo y tiene una afinidad muy alta con el oxígeno, esta película beneficiosa de óxido superficial se forma de manera espontánea y al instante cuando las superficies de metal se exponen al aire y/o la humedad. De hecho, una película de óxido dañada puede generalmente regenerarse a sí misma instantáneamente si hay rastros de oxígeno o agua presentes en el medio ambiente. Sin embargo, las condiciones de deshidratado en ausencia de una fuente de oxígeno puede provocar la corrosión de titanio, debido a que la película de protección no pueden ser regenerada si está dañada [35].

La naturaleza, la composición y espesor de la superficie de los óxidos de protección que se forman en las aleaciones de titanio dependen de las condiciones ambientales. En casi todos los ambientes acuosos, el óxido es típicamente TiO_2 , pero muchas veces pueden consistir en mezclas de óxidos de titanio, incluyendo TiO_2 , Ti_2O_3 , y TiO . La alta temperatura de oxidación tiende a promover una formación químicamente resistente, altamente cristalina de TiO , conocida como rutilo, mientras que las temperaturas más bajas suelen generar la forma más amorfa de TiO , anatasa, o una mezcla de rutilo y anatasa.

Aunque estas películas formadas naturalmente son típicamente menores de 10 nm de espesor y son invisibles para el ojo, el óxido formado es altamente resistente químicamente y es atacado por muy pocas sustancias, incluyendo HCl concentrado a alta temperatura, H_2SO_4 , NaOH , y, especialmente, HF . Este óxido superficial delgado es también una barrera muy eficaz al hidrógeno.

Los métodos que proporcionan un aumento de la resistencia a la corrosión del titanio en los ambientes reductores incluyen [35]:

- El aumento de la superficie de espesor de película de óxido por la oxidación térmica controlada o anodizado.
- Polarización anódica de la aleación (protección anódica) por la adición de corriente de acoplamiento anódica o galvánica con un metal más noble para mantener la película de óxido de la superficie.
- La aplicación de metal precioso (o de ciertos óxidos metálicos) en los revestimientos superficiales.
- Aleación del titanio con ciertos elementos.

- Añadir especies oxidantes (inhibidores) al ambiente reductor para permitir la estabilización de la película de óxido.

Tal vez la forma más eficaz y preferida de la mejora de la resistencia a la corrosión generalizada en los ambientes reductores ha sido mediante la aleación de titanio con ciertos elementos. Elementos de aleación beneficiosos incluyen metales preciosos ($>0.05\%$ peso de Pd), níquel ($\geq 0.5\%$ peso) y/o molibdeno ($\geq 4\%$ peso). Estos aditivos facilitan la despolarización catódica, proporcionando lugares de baja sobretensión de hidrógeno, que desplaza el potencial de la aleación en la dirección donde es posible la pasivación de las películas de óxido. Relativamente pequeñas concentraciones de ciertos metales preciosos (del orden de $0,1\%$ en peso) son suficientes para ampliar de manera significativa la resistencia a la corrosión del titanio en medios ácidos reductores. Estas adiciones de aleantes beneficiosas se han incorporado en varias aleaciones de titanio comercialmente disponibles, incluyendo las aleaciones de titanio-paladio (grados 7 y 11), Ti-0.3Mo-0.8Ni (grado 12), Ti-3Al-8V-6Cr-4Zr-4Mo, Ti-15Mo-5Zr, y Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo. Todas estas aleaciones ofrecen aplicación mejorada en caliente y/o más fuerte que HCl, H_2SO_4 , H_3PO_4 , y otros ácidos reductores en comparación con el titanio puro. Las aleaciones de alto contenido en molibdeno ofrecen una combinación única de alta resistencia, baja densidad y resistencia superior a la corrosión [35].

Por otro lado, un estudio realizado en los últimos años [62], revela que recubrimientos mediante aluminizado (utilizando Al_3Ti) por inmersión en caliente del titanio/aleación de titanio, conducen a una mejor resistencia a oxidación y corrosión electroquímica, debido a la formación de una capa protectora de óxido de aluminio (Al_2O_3) sobre el Al_3Ti . Dicha capa de óxido de aluminio se forma a unos 800°C en presencia de aire.

4.3. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

La técnica Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de potencia en corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo (metal en estudio) y se obtiene la señal de salida en función de un valor en intensidad a distintas frecuencias.

La cantidad de información electroquímica que la técnica EIS puede proveer es abundante. Esta técnica puede ser utilizada para el seguimiento de la velocidad de corrosión de un metal en un medio dado. Por lo tanto, la técnica EIS puede ser utilizada como herramienta de seguimiento y control de la corrosión en sistemas industriales.

Las ventajas de esta técnica es que permite eliminar errores de medición debidos a la resistencia del electrolito, así como la capacidad de información para aproximar mecanismos de reacción, además de ser no destructiva y factible de usar para realizar seguimientos en el

tiempo.

En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial-tiempo y corriente-tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada.

En el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica de EIS, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, los cuales son denominados circuitos equivalentes. Estos circuitos están compuestos por componentes tales como resistencias (R), condensadores (C, capacitancias), bobinas (L, inductancias), etc.

La impedancia es un término que describe la resistencia eléctrica (R), utilizada en circuitos CA. En un circuito de corriente continua (CC) la relación entre la corriente (I) y el potencial (E) está dada por la ley de ohm.

$$(4) \quad E = I \cdot R$$

En donde E es el voltios, I en Amperios y R en Ohms.

En el caso de una señal alterna la expresión equivalente es la siguiente:

$$(5) \quad E = I \cdot Z$$

Siendo **Z la impedancia** del circuito, con unidades de ohm. A continuación se expresa la impedancia de una resistencia, de un condensador o de una bobina inductiva en notación compleja.

$$(6) \quad Z_R = R \quad R: \text{magnitud de la resistencia.}$$

$$(7) \quad Z_C = \frac{-1}{j\omega C} \quad C: \text{capacidad del condensador.}$$

$$(8) \quad Z_L = j\omega L \quad L: \text{autoinducción de la bobina.}$$

Es necesario hacer notar que, a diferencia de la resistencia, la impedancia de un circuito de CA depende de la frecuencia (f) de la señal que sea aplicada. La frecuencia de un sistema de CA se expresa en unidades de Hertz (Hz) o número de ciclos por segundo (s^{-1}).

La impedancia de un sistema a cada frecuencia está definida por la razón entre la amplitud de la señal de CA y la amplitud de la señal de potencial alterno y el ángulo de fase. Un listado de estos parámetros a diferentes frecuencias constituye el “espectro de impedancia”. En la comprensión de la teoría que soporta la técnica de EIS, es conveniente describir a la corriente y al voltaje como vectores giratorios o “fasores”, los cuales pueden ser representados en un plano complejo o “Diagrama de Argand” (Figura 17).

En el método de la impedancia electroquímica la señal que se aplica es una función de

tipo sinusoidal:

$$(9) \quad E = E_0 \cdot \sin \omega t$$

donde E es el valor instantáneo del potencial, E_0 es la amplitud máxima y ω la frecuencia angular, que se relaciona con la frecuencia f de acuerdo a:

$$(10) \quad \omega = 2\pi f$$

La corriente (i) asociada a una señal de potencial sinusoidal, es también sinusoidal, de la misma frecuencia ω pero de amplitud y fase diferente a la del potencial.

$$(11) \quad i = i_0 \cdot \sin(\omega t + \phi)$$

Los vectores giratorios están separados en el diagrama polar un ángulo ϕ

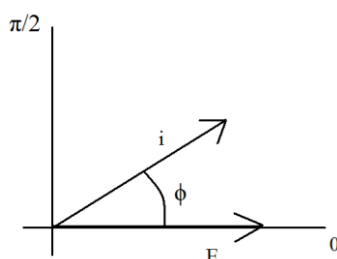


Figura 17: Diagrama de Argand

4.3.1. Concepto de circuito equivalente

Para analizar la variación de la impedancia con la frecuencia en una pila o célula electroquímica es de gran utilidad recurrir al concepto de circuito equivalente, circuito constituido por una hipotética combinación de elementos eléctricos pasivos que tiene un comportamiento similar al del electrodo estudiado. De esta forma un sistema electroquímico simple se puede representar por una resistencia en paralelo con un condensador (que simulan a la interfase electrodo/electrólito), que están a su vez en serie con una segunda resistencia, tal como muestra la Figura 18.

Este circuito fue propuesto por Randles, y explica satisfactoriamente el comportamiento de un gran número de sistemas electroquímicos. R_e representa a la resistencia óhmica entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia y engloba a la resistencia del electrolito y de películas superficiales, la resistencia de los hilos utilizados para conectar la célula al sistema de medida, etc. C_{dc} es la capacidad de la doble capa electroquímica que se forma en la interfase electrodo/electrólito y, por último, asociada en paralelo con C_{dc} se encuentra el elemento R_{tc} , que es la resistencia de transferencia de carga ion/electrón con la que se puede determinar la velocidad de la reacción electroquímica que ocurre en la interfase electrodo/solución, cuando el sistema está bajo control por activación.

La respuesta en frecuencia del circuito de Randles, es una semicircunferencia a partir

de la cual se pueden determinar los valores de los elementos del circuito (Figura 18).

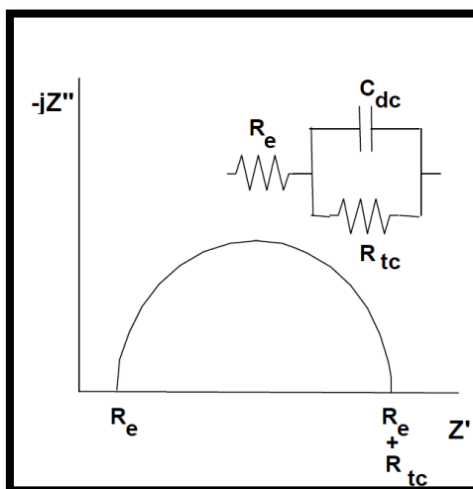


Figura 18: Circuito equivalente de Randles simplificado y su respuesta en frecuencia, representada en el plano complejo en forma de diagrama de Nyquist.

Impedancia de difusión de Warburg

En los diagramas de impedancia no es raro advertir, sobre todo a bajas frecuencias, el efecto de la impedancia de difusión, consecuencia de los cambios de concentración producidos por la acción conjunta del campo alterno y del transporte de masa en la interfase y su vecindad. Para tenerlo en cuenta, es necesario incluir en el circuito equivalente un elemento adicional, Z_w , conocido como impedancia de Warburg, en serie con R_{tc} y en paralelo con C_{dc} (Figura 19).

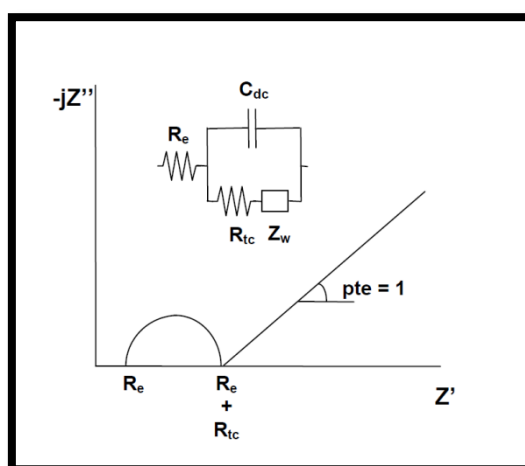


Figura 19: Circuito equivalente Randles y su diagrama de impedancia correspondiente, para el caso de actuar la impedancia de Warburg, Z_w , en paralelo con la capacidad de la doble capa electroquímica.

A diferencia de R_{tc} y C_{dc} , que son independientes de la frecuencia, Z_w es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de w .

La respuesta en impedancia del circuito equivalente propuesto en este caso inicia una semicircunferencia a las altas frecuencias, sufre una detención a frecuencias intermedias y evoluciona hacia la línea recta, de pendiente uno, a las más bajas frecuencias (Figura 19).

En la práctica el diagrama de impedancia tiende a complicarse, por lo que deben buscarse otros circuitos equivalentes que se adapten de forma satisfactoria a los resultados obtenidos.

4.3.2. Presentación de datos.

Los datos obtenidos en los ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica son reportados por los equipos comerciales en una de dos formas:

- Componente real de la impedancia total (Z') y componente imaginaria de la impedancia total (Z'').
- Módulo de la impedancia ($|Z|$) frente a la frecuencia y ángulo de fase (ϕ) frente a la frecuencia (f).

Estos dos métodos de describir los datos de impedancia son la base de los dos modos tradicionales de presentar los datos, denominados gráficos de Nyquist y de Bode, respectivamente.

Gráfico de Nyquist.

Este tipo de gráfico, también conocido como gráfico en plano complejo, ha sido presentado en el texto anterior (ver Figura 18), y corresponde a graficar $-Z''$ frente a Z' .

Gráficos de Bode.

Los gráficos de Bode son representaciones de diferentes parámetros de la impedancia frente a la frecuencia, y existen diferentes variantes. Los gráficos de Bode más comunes son:

- Logaritmo decimal del módulo de la impedancia ($|Z|$) frente al logaritmo decimal de la frecuencia (f).
- Ángulo de fase (ϕ) frente al logaritmo decimal de la frecuencia (f).

A diferencia de los gráficos de Nyquist, las representaciones de Bode contienen toda la información de un ensayo de EIS, ya que las frecuencias se identifican claramente (Figuras 20 y 21).

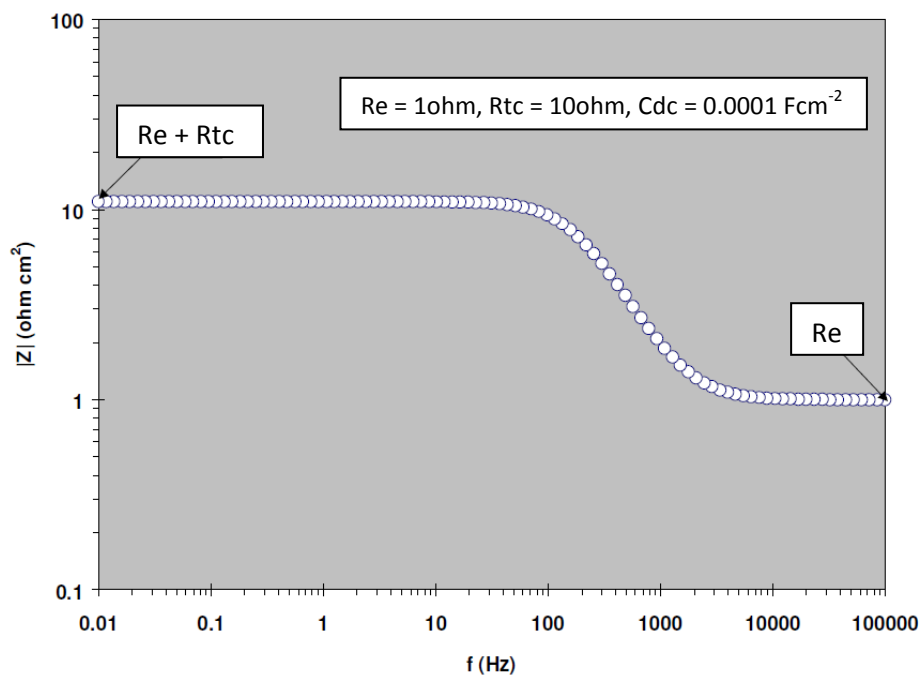


Figura 20: Gráfico de Bode de $|Z|$ vs f , correspondiente a la impedancia de circuito serie - paralelo a diferentes frecuencias.

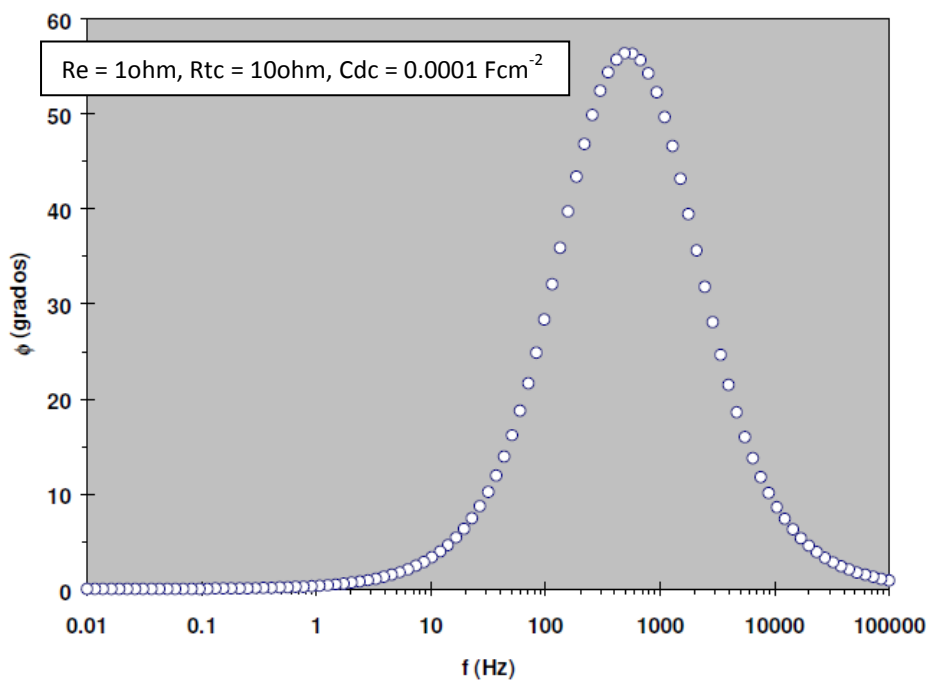


Figura 21: Gráfico de Bode de ángulo de fase (ϕ) vs f , correspondiente a la impedancia de circuito serie - paralelo a diferentes frecuencias.

4.3.3. Análisis de Resultados.

El análisis de la información generada por la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica depende, como en la mayoría de las técnicas electroquímicas, del tipo de información que el usuario requiera. Pueden considerarse dos tipos de análisis:

- Gráfico.
- Ajuste de los datos obtenidos, a la respuesta de circuitos eléctricos equivalentes.

Existen casos en los cuales, la mayoría de la información requerida por el usuario puede ser obtenida mediante la inspección de los gráficos correspondientes conjuntamente con cálculos simples. Lo anterior es particularmente cierto cuando, por ejemplo, la estimación de la velocidad de corrosión de un sistema dado, es el parámetro de interés para el usuario.

Análisis gráfico.

La exposición que describe los componentes real (Z') e imaginario (Z'') de la impedancia (mostrada en la Figura 18) hace referencia a un circuito simple. En estudios de corrosión, el análisis gráfico de un espectro de impedancia permite obtener parámetros relacionados con la cinética de corrosión de un metal en un medio dado.

A partir de un diagrama de Nyquist es posible estimar el valor de la resistencia del electrodo (R_e), como el límite a alta frecuencia de Z' . La suma de la resistencia de transferencia de carga (R_{tc}) y R_e , es igual al límite de Z' a bajas frecuencias. La capacitancia del sistema (asociada a la doble capa) C_{dc} , puede ser calculada a partir de la frecuencia en el máximo de la semicircunferencia del diagrama de Nyquist y del valor de R_{tc} . Este tipo de análisis se muestra en la figura 22.

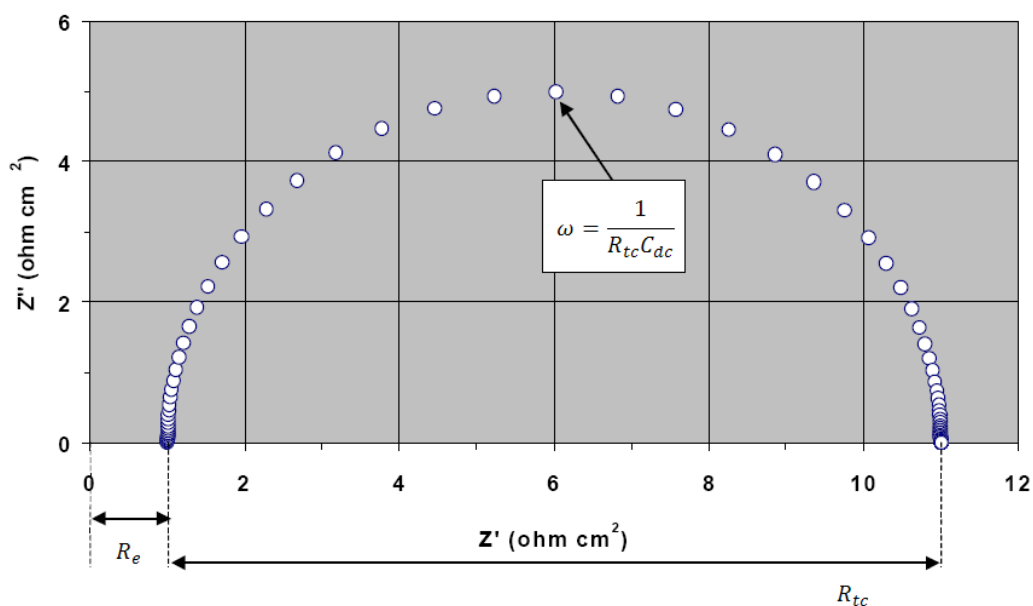


Figura 22: Análisis gráfico de la respuesta de impedancia de un sistema de corrosión. $R_e = 1 \text{ ohm}$, $R_{tc} = 10 \text{ ohm}$, $C_{dc} = 0.0001 \text{ F cm}^{-2}$.

Análisis mediante circuitos eléctricos equivalentes.

En el uso de circuitos eléctricos equivalentes para el análisis de datos de EIS es necesario considerar que, como se mencionó con anterioridad, suele existir un gran número de configuraciones de circuitos que pueden reproducir, con la misma precisión, la respuesta que se obtiene experimentalmente de una celda electroquímica.

En la actualidad, existen varios programas de cómputo que permiten simular y ajustar datos experimentales de EIS, a la respuesta de impedancia de circuitos eléctricos complejos (diseñados por el usuario) de manera sencilla, mediante diferentes métodos numéricos. Estos programas permiten obtener conclusiones sobre el proceso de corrosión electroquímica.

4.3.4. Instrumentación.

La instrumentación electrónica básica, que permite obtener los espectros de impedancia de un sistema electroquímico, está constituida por un potenciostato/galvanostato acoplado a un analizador de respuesta en frecuencia.

El potenciostato aplica la señal sinusoidal correspondiente al electrodo de trabajo en la celda electroquímica. La respuesta del electrodo mediada por el potenciostato es alimentada a un analizador de frecuencia el cual determina la respuesta de impedancia y el ángulo de fase correspondientes a cada frecuencia estudiada.

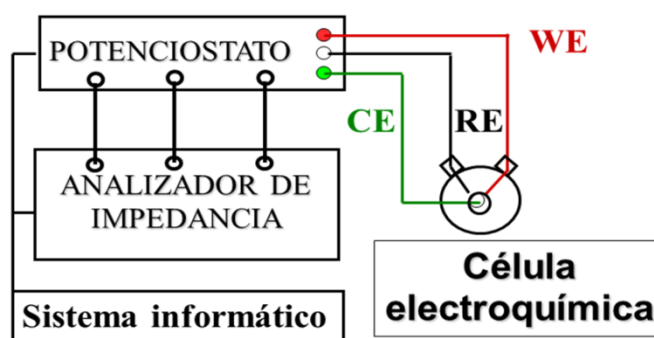


Figura 23: Representación esquemática del sistema de medida [63].

Consideraciones finales.

A modo de recapitulación, se puede destacar la valiosa información que proporciona la técnica de impedancia, no solo sobre aspectos cinéticos, relacionados con los procesos de corrosión electroquímica que tienen lugar sobre la superficie del metal, sino también sobre los mecanismos de reacción que gobiernan dichos procesos. La información cinética se consigue con el seguimiento de las variaciones con el tiempo de algunos parámetros extraídos a partir de los espectros de impedancia. Los mecanismos que controlan la evolución de estos procesos se deducen a partir de la forma de los espectros obtenidos [63].

5. Desarrollo experimental

5.1. Preparación de las probetas

En este proyecto se han utilizado dos tipos de muestras diferentes. Por un lado probetas de Ti-6Al-4V fabricadas en el laboratorio del departamento de Ciencia e Ingeniería de los Materiales de la Universidad Carlos III de Madrid. Por otra parte se utilizaron muestras de Ti-6Al-4V laminadas que fueron suministradas ya fabricadas, por lo que su preparación consistió únicamente en el corte a las medidas requeridas mediante un disco de corte de punta de diamante.

Las dimensiones aproximadas de los dos tipos de muestras empleados fueron:

- Muestras pulvimetalúrgicas: forma cilíndrica de dimensiones aproximadas de 15mm de diámetro de base y 3mm de altura. (ver Figura 24).
- Muestras laminadas: forma aproximada de paralelepípedos de dimensiones aproximadas de 15mmx10mmx1.5mm. (ver Figura 24).

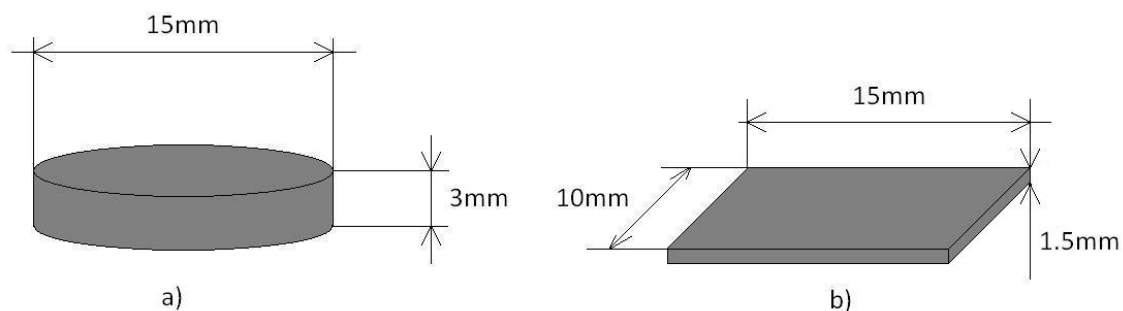


Figura 24: a) Muestra pulvimetalúrgica obtenida a partir de polvos, b) Muestra laminada.

5.1.1. Preparación de las probetas pulvimetalúrgicas

Para la preparación de las probetas pulvimetalúrgicas de Ti-6Al-4V se introdujeron 2 gramos de polvo con la composición adecuada en la matriz de una prensa de simple efecto, accionada neumáticamente (como la mostrada en la Figura 25), habiendo lubricado previamente con estearato de zinc, tanto la matriz como los punzones. La presión utilizada fue de 600 MPa aproximadamente.



Figura 25: a) prensa neumática, b) utillajes, c) pedal de accionamiento.

Después se procedió al proceso de sinterización en un horno de vacío como el de la figura 2.3. El ciclo térmico de sinterizado se efectuó con una rampa de calentamiento de 5°C/min hasta 1200 °C, manteniendo esta temperatura durante 120 minutos y enfriamiento posteriormente del horno a 5 °C/min hasta alcanzar la temperatura ambiente. Durante dicho ciclo, la presión de mantuvo aproximadamente a $2 \cdot 10^{-5}$ mbar para tener condiciones de vacío.



Figura 26: Horno de alto vacío (de la marca Carbolite).

5.1.2. Tratamientos térmicos y de recubrimiento realizados

Para el estudio que se desea hacer en el presente proyecto se prepararon tanto de las muestras pulvimetalúrgicas como de las muestras laminadas los siguientes tratamientos:

- Muestras sin tratar.
- Muestras con tratamiento térmico a 950 °C
- Muestras con tratamiento térmico a 200 °C
- Muestras con tratamiento térmico a 950 °C en presencia de NH_4Cl .
- Muestras con tratamiento térmico a 200 °C en presencia de NH_4Cl .

Todos los tratamientos indicados anteriormente fueron realizados en un horno como el de la Figura 27.



Figura 27: Horno utilizado para realizar los tratamientos (de la marca Carbolite).

Los tratamientos térmicos fueron realizados en una atmósfera inerte de Argón siguiendo un ciclo de temperatura como el que se muestra en la figura 28, en el que se hace un calentamiento previo de 30 minutos a 100°C para eliminar la humedad del NH_4Cl .

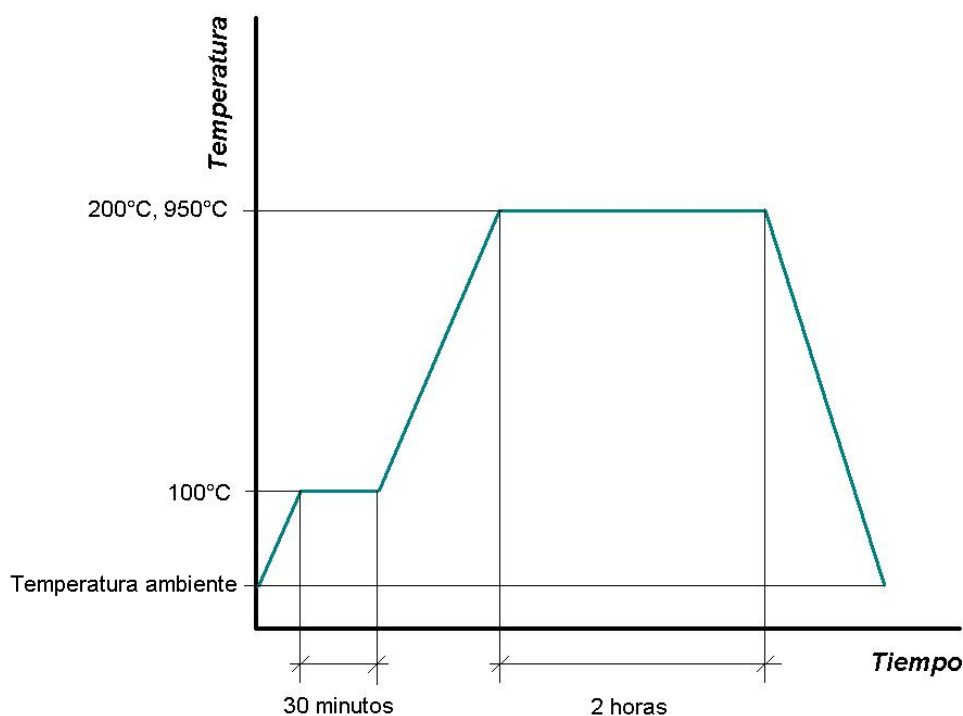


Figura 28: Ciclo de los tratamientos previos realizados.

El tratamiento de recubrimiento consistió en la halogenación de la superficie de las muestras y, dado que dicho tratamiento fue en presencia de NH_4Cl , la halogenación fue con cloro. Las muestras estuvieron inmersas en una mezcla de polvos compuesta por un 3% en peso de cloruro de amonio (NH_4Cl), siendo el resto alúmina (Al_2O_3). Para la homogenización de dicha mezcla de polvos se utilizó una túrbula, realizando en ella dos series de 30 minutos de duración cada una.

5.2. Método de la impedancia

Una vez realizados todos los tratamientos se procede a la preparación del ensayo de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. Para ello es necesario preparar las muestras con un contacto eléctrico.

Primero se realizan los soportes de resina epoxi a partir del curado de la misma en un molde de silicona durante 24h y a temperatura ambiente.

Después hay que realizar el contacto eléctrico, para lo cual se une una cara de la

probeta con un cable. Para conseguir una unión conductora, se aplica pintura de grafito. Este cable se introduce por el eje de la resina en la que previamente se ha realizado un taladrado pasante. Por último se cubre con cera aislante el conjunto dejando visible la otra cara de la probeta, la que estará en contacto con el medio corrosivo.

Los ensayos fueron realizados para una probeta de cada lote, y en una solución diluida de Harrison aireada, pH = 6,43, a temperatura ambiente. La solución diluida de Harrison se obtuvo por disolución de 0,35% w ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y 0,05% w de NaCl en agua destilada.

Las medidas mediante EIS se realizaron mediante el uso de un sistema convencional de tres electrodos. El montaje experimental se compone de: un electrodo de referencia de plata / cloruro de plata (Ag/AgCl), de 1 cm² (aproximadamente) de la aleación en estudio como electrodo de trabajo (esto es la probeta preparada), y un alambre de platino como contraelectrodo. La celda electroquímica se conectó a un potencióstato *PG Stat12 Autolab* conectado con un analizador de respuesta de frecuencias, y un sistema informático que permite representar las gráficas de manera automática simultáneamente a la adquisición de datos. Una foto de las conexiones realizadas se puede ver en la Figura 29.

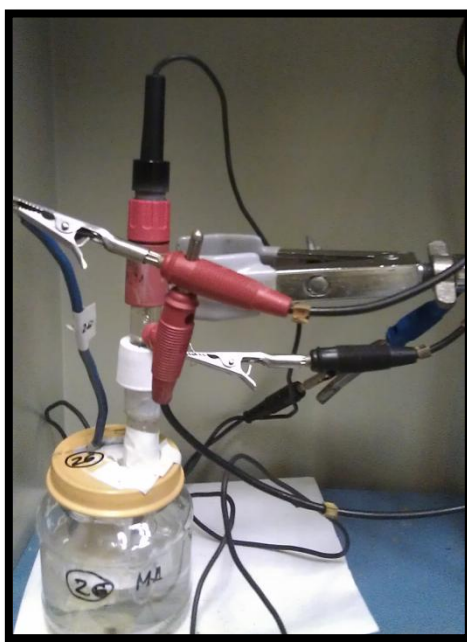


Figura 29: Conexiones con la probeta sumergida en ambiente corrosivo

5.3. Difracción de Rayos X

La Difracción de Rayos X (DRX) se realizó con un equipo PHILIPS X-PERT, con ánodo de cobre como fuente emisora, utilizando una tensión de 40kV y una corriente de 40mA. El intervalo de barrido del ángulo de difracción (2θ) fue entre 20° y 80° , utilizando pasos de 0.005° . La máquina utilizada se muestra en la Figura 30.

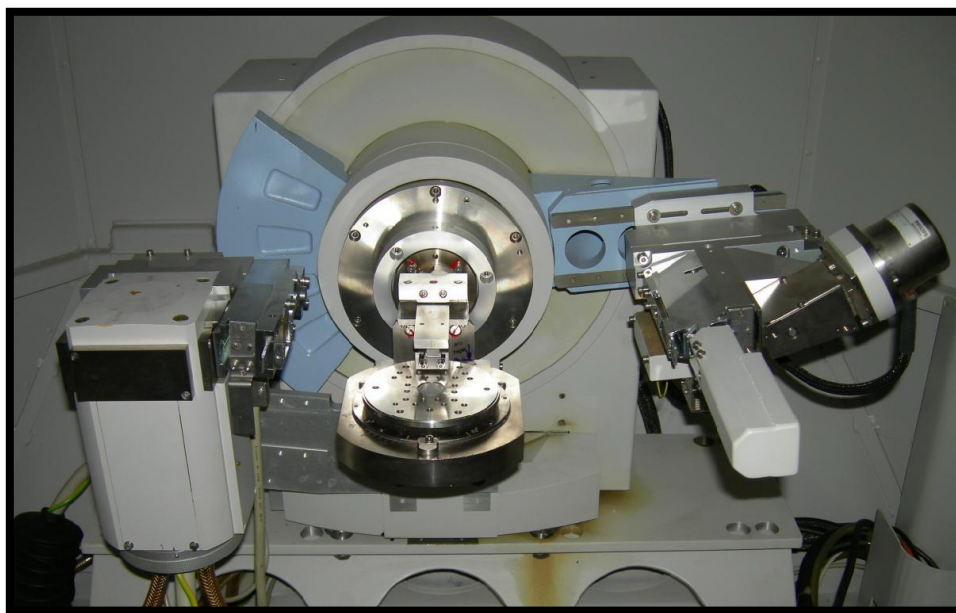


Figura 30: Máquina DRX PHILIPS X-PERT utilizada para obtención de difractogramas.

El análisis de los difractogramas se realizará con el software *X'pert Highscore* que lo suministra el mismo fabricante del analizador de Rayos X.

5.4. Microscopio electrónico de barrido

Una vez analizadas las muestras por difracción de rayos X, para obtener una evaluación cristalográfica de las superficies de estudio, se pasó a su estudio mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) o SEM (Scanning Electron Microscopy). El equipo de SEM usado fue un PHILIPS XL-30 con EDAX integrado. Se realizaron microanálisis utilizando energía dispersiva de rayos-X (EDX) a un voltaje variable (adecuado a los elementos de observación) en torno a los 15 kV. En la figura 31 se puede ver el equipo de SEM utilizado.

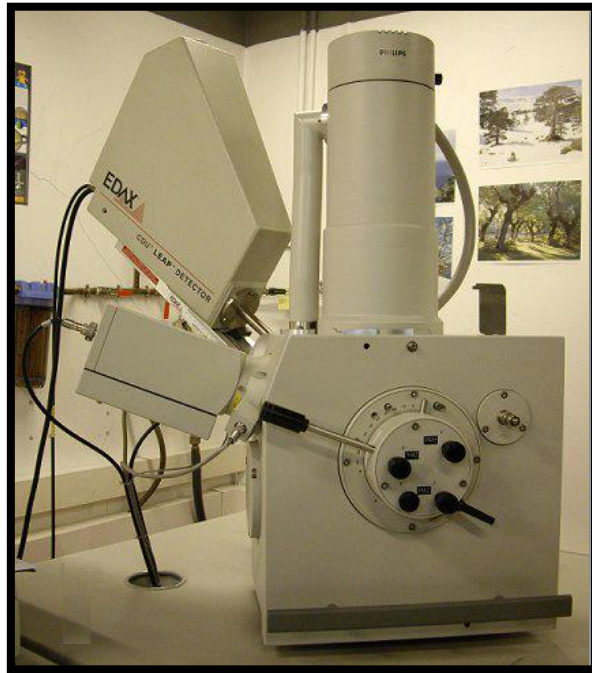


Figura 31: Microscopio de Barrido Electrónico

Para analizar las secciones transversales de las probetas en el SEM es necesario realizar primero la preparación metalográfica con el fin de obtener una superficie apta para el análisis.

5.4.1. Preparación metalográfica

En primer lugar, es necesario aplicar un recubrimiento protector a las muestras para evitar el desprendimiento de las capas superficiales formadas con anterioridad al realizar el corte transversal. Se protegió cada muestra con una capa metálica de cobre depositada mediante técnicas electrolíticas. Para conseguir esta capa protectora fue necesario realizar los siguientes pasos:

- 1) Los sustratos se recubrieron con oro, mediante la técnica de bombardeo iónico (ver Figura 32), para mejorar su conductividad eléctrica y así favorecer el depósito metálico posterior de cobre sobre los sustratos.



Figura 32: Equipo de bombardeo iónico utilizado para recubrir las muestras con oro.

- 2) Posteriormente, se recubrieron los sustratos con cobre mediante electrólisis; el electrolito fue una disolución de CuSO_4 (22 gramos) + H_2SO_4 (3.3ml) + H_2O (hasta conseguir 100 ml totales de disolución). Se utilizó una placa de cobre como ánodo y en el cátodo se colocaron los sustratos (uno por uno) sobre los que se quería depositar el cobre. Se hizo pasar una corriente continua de 100mA durante aproximadamente veinte minutos

Una vez hecho el recubrimiento, las muestras estaban preparadas para ser cortadas transversalmente (Figura 33 a.). Después de ser cortadas, las mitades de las muestras resultantes fueron embutidas con resina conductora.

Después se procedió al desbaste (ver Figura 33 b.) de las muestras en varias fases, utilizando primero lijas con partículas de tamaño de grano elevado para un desbaste basto, para posteriormente utilizar lijas con partículas de pequeño tamaño para obtener un desbaste más fino.

Por último se realizó el pulido de las piezas con una mezcla de alúmina (agente abrasivo) y agua (lubricante), primero con partículas de 1 μm de tamaño y finalmente de 0,3 μm para un pulido más fino (ver Figura 33 c.).



Figura 33: a) Cortadora. b) Desbastadora. c) Pulidora.

6. Resultados

En el presente capítulo se analizarán los resultados obtenidos con los siguientes métodos.

Análisis de Rayos – X

Se expondrán los resultados extraídos de los difractogramas obtenidos del análisis de Rayos X (DRX) de las probetas una vez sometidas al tratamiento de corrosión. Se compararán dichos difractogramas con un conjunto de patrones de diferentes fuentes, lo que ayudará a aceptar o descartar la presencia de ciertas especies para así apoyar las hipótesis presentadas.

Análisis de las secciones transversales de las muestras mediante microscopio de barrido electrónico.

Se mostrarán imágenes de las secciones transversales de las muestras obtenidas con el MEB y se harán análisis de las zonas o capas creadas en ellas atendiendo a su morfología y a su composición.

La mayoría de las imágenes que se van a mostrar han sido obtenidas mediante el detector de electrones retrodispersados (BSE) del MEB, en las que las variaciones de las tonalidades de color representadas corresponden a una diferencia de composición en cada punto; por otro lado, en algunos casos de análisis superficial de muestras, se muestran imágenes obtenidas por el detector de electrones secundarios (SE) del MEB, en las que las variaciones de las tonalidades de color allí representadas corresponden a los cambios de nivel en el relieve, por lo que se tiene una visión topográfica de la superficie de la muestra.

Ensayos mediante espectroscopia de impedancia electroquímica.

De estos ensayos obtendremos tres tipos de gráficos diferentes. Un gráfico de Nyquist y dos gráficos de Bode, uno de ellos representará el logaritmo decimal del módulo de la impedancia ($|Z|$) frente al logaritmo decimal de la frecuencia (f) y el otro representará el ángulo de fase (θ) frente al logaritmo decimal de la frecuencia (f).

6.1. Análisis DRX

6.1.1. Muestras sin tratar y tratadas a 200 °C después del tratamiento de corrosión

Al llevar a cabo estos análisis se ha encontrado que en seis de las muestras en estudio se presenta un alto grado de similitud, por lo que se estudiará únicamente una de ellas y, posteriormente, se compararán los difractogramas entre ellos a fin de establecer las peculiaridades de cada una de las muestras.

En la Figura 34 se muestra el difractograma de la muestra fabricada por pulvimetalurgia tratada a 200 °C en presencia de NH_4Cl . Debajo de dicho difractograma se muestran gráficamente los picos principales del difractograma de la muestra (peak list) así como los picos principales de las especies aceptadas para el análisis del difractograma.

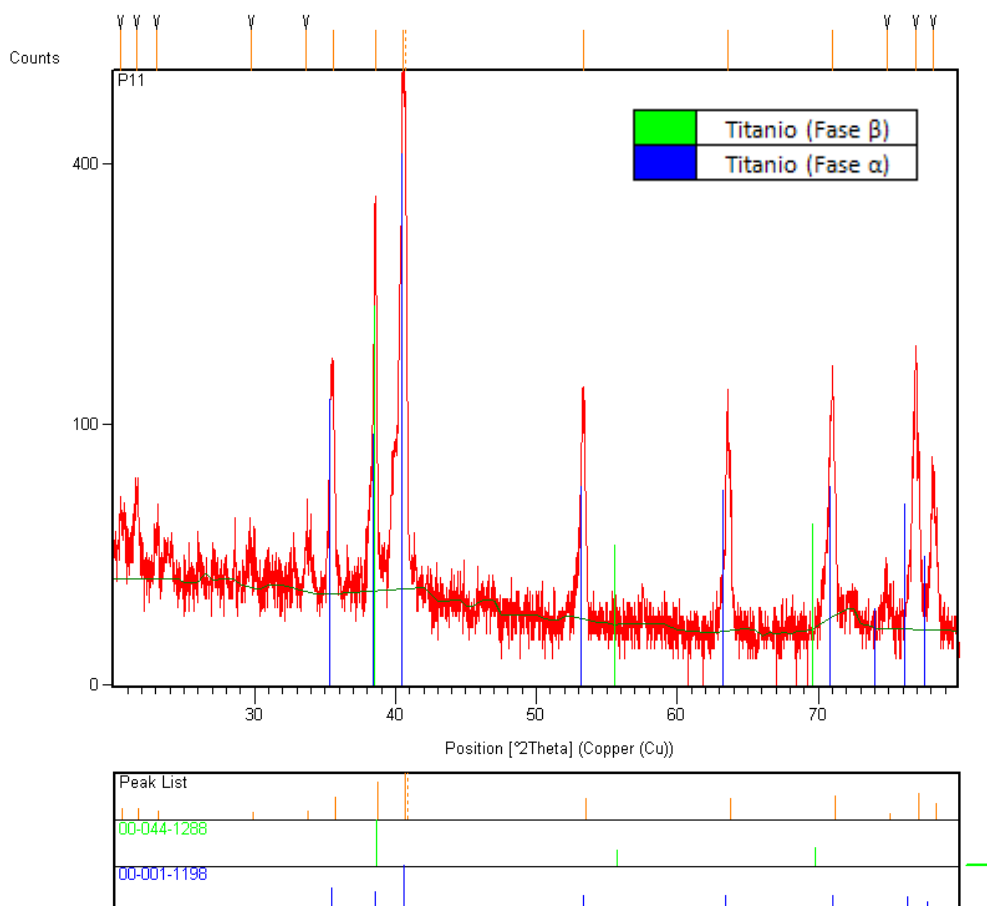


Figura 34: Difractograma de la muestra fabricada por pulvimetalurgia tratada a 200 °C en presencia de NH_4Cl

Se observa en la Figura 34 que el difractograma queda totalmente identificado con las dos fases del titanio (α y β) a excepción de algunos picos con ángulos muy bajos que resultan

difíciles de identificar, por lo cual su presencia se omitirá a partir de ahora.

De acuerdo con lo comentado en el párrafo anterior, se puede concluir que la muestra analizada está formada por las especies habituales de la aleación Ti-6Al-4V y no se aprecia la presencia de óxidos u otras especies.

Se procede, a continuación (Figura 35), a la comparación de las siguientes muestras:

- Muestra pulvimetalúrgica sin tratar
- Muestra pulvimetalúrgica tratada a 200°C sin NH₄Cl
- Muestra pulvimetalúrgica tratada a 200°C con NH₄Cl
- Muestra laminada sin tratar
- Muestra laminada tratada a 200°C sin NH₄Cl
- Muestra laminada tratada a 200°C con NH₄Cl

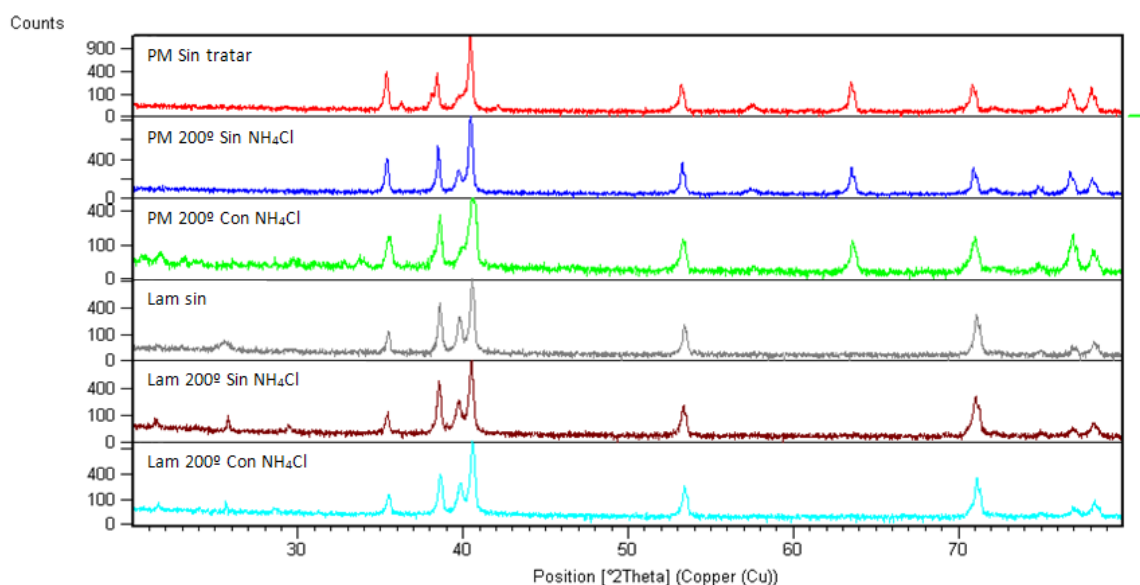


Figura 35: Comparación de las muestras pulvimetalúrgicas sin tratar, tratada a 200°C sin y con NH₄Cl, de las muestras laminadas sin tratar, tratada a 200°C sin y con NH₄Cl

En la Figura 35 se observa lo siguiente:

- 1) Las seis muestras presentan un alto grado de similitud, como se había avanzado anteriormente.
- 2) En las tres muestras pulvimetalúrgicas, que corresponden a los tres gráficos superiores de la figura, se detecta la presencia de un pico hacia los 64 – 65°C.
- 3) El pico pequeño a la izquierda del más intenso, situado alrededor de los 40°C es mucho más pequeño en las muestras pulvimetalúrgicas que en las laminadas.

El pico situado alrededor de los 65°C, comparándolo con el patrón adecuado, corresponde a la fase α del titanio, mientras que el otro pico mencionado, el próximo a 40°C corresponde a la fase β del titanio. Así pues, se ve que en las probetas fabricadas en el laboratorio, por vía pulvimetalúrgica, presentan una mayor cantidad de fase α comparadas con

las muestras laminadas.

Al igual que lo comentado anteriormente para la muestra pulvimetalúrgica tratada a 200 °C en presencia de NH_4Cl , no se observan más que los componentes habituales de la aleación, sin que se detecte ningún tipo de óxido.

6.1.2. Muestras tratadas a 950°C después de tratamiento de corrosión

Se analizan ahora las muestras tratadas a 950 °C sin presencia de NH_4Cl . De una forma parecida a las muestras anteriores, se ha observado una gran similitud entre las dos muestras con dicho tratamiento (Figura 36), motivo por el cual se extraerán conclusiones para las dos muestras a partir del estudio de una de ellas.

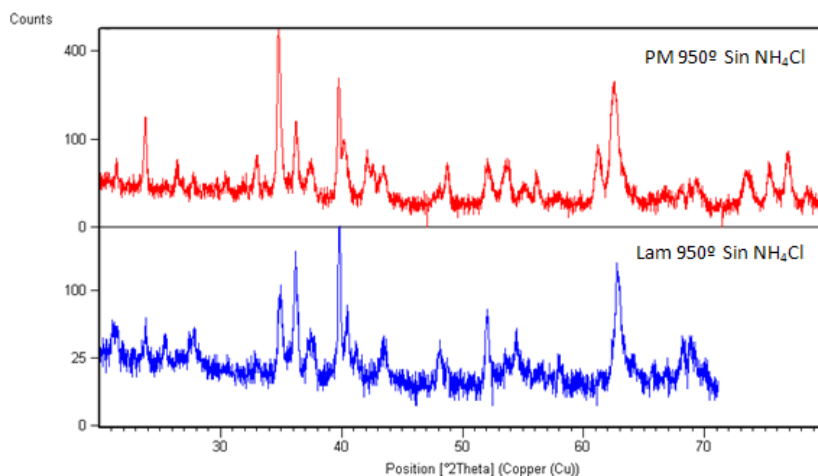


Figura 36: Difractograma de las muestras, pulvimetalúrgica y laminada, tratadas a 950 °C sin presencia de NH_4Cl .

En la siguiente figura, Figura 37, se tiene el difractograma de la muestra pulvimetalúrgica tratada a 950°C sin NH_4Cl , en el que se observa la presencia de al menos tres óxidos diferentes del titanio, de las que aparentemente la mayor abundancia sería el Ti_2O_3 . Se ignora si la presencia de estos óxidos es debida al proceso de corrosión o a los tratamientos térmicos realizados, por lo que será necesario estudiarlo posteriormente analizando las secciones metalográficas de las muestras (apartado 6.2).

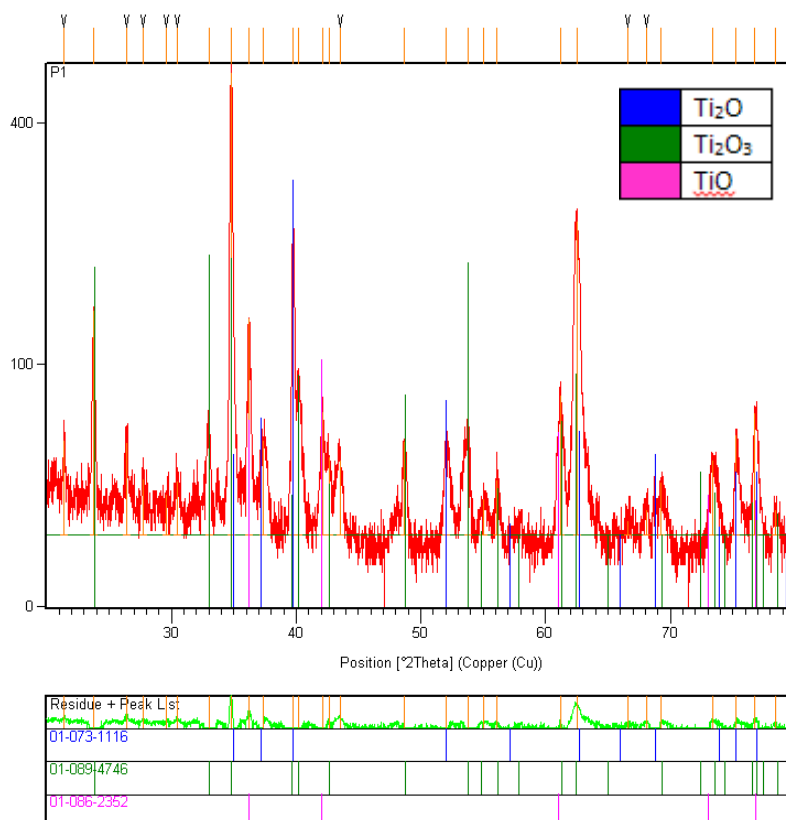


Figura 37: Difractograma de la muestra pulvimetalúrgica tratada a 950°C sin NH_4Cl

Por último se estudian las muestras tratadas a 950 °C en presencia de cloro. Como ya se ha venido comentando en los casos anteriores, se ha observado una gran similitud entre las dos muestras con dicho tratamiento (Figura 38), motivo por el cual se extraerán conclusiones para las dos muestras a partir del estudio de una de ellas.

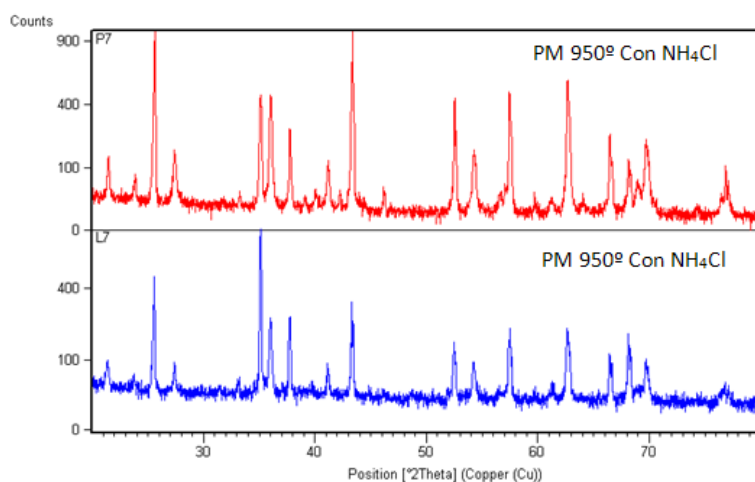


Figura 38: Difractograma de las muestras, pulvimetalúrgica y laminada, tratadas a 950 °C con NH_4Cl .

En la siguiente figura, Figura 39, se ve el difractograma de la muestra que se ha escogido para estudio, que es la laminada tratada a 950°C con NH_4Cl . Se ve con claridad la

presencia de óxido de titanio, pero sobretodo de alúmina. Esta alúmina puede estar originada por el efecto halógeno mencionado en el apartado 3.4.1 o bien debido a fuentes externas, ya que la probeta fue inmersa, para el tratamiento, en una mezcla de polvos formada por un 97% en peso de alúmina y por un 3% en peso de cloruro de amonio. El análisis de este fenómeno se efectuará más adelante.

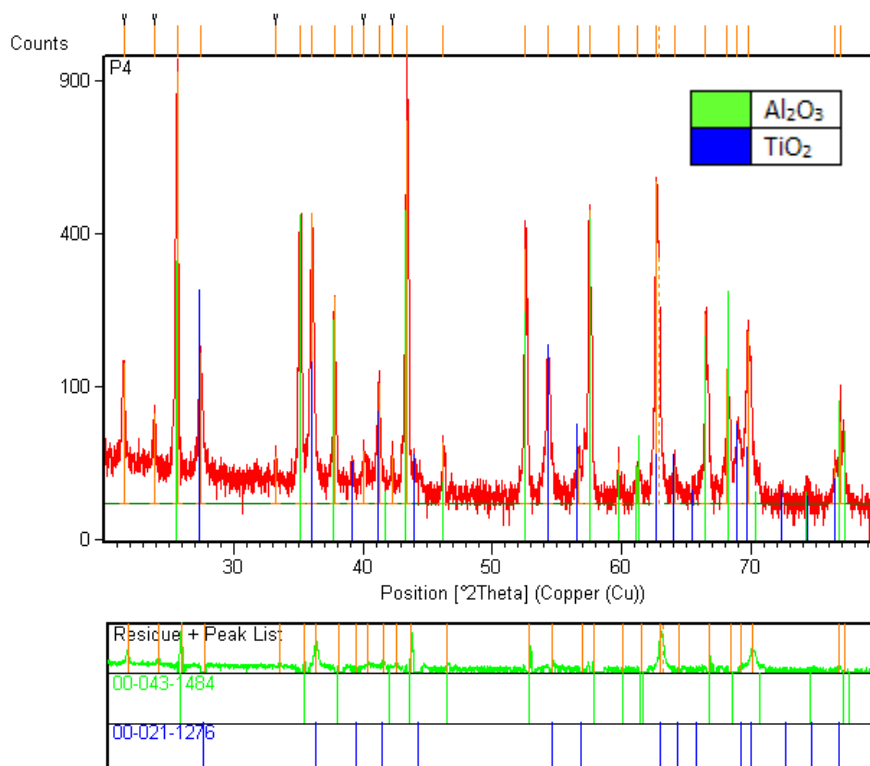


Figura 39: Difractograma de la muestra laminada tratada a 950°C con NH_4Cl .

6.2. Análisis metalográfico

Como se mencionó en la introducción al capítulo 6, mediante el microscopio electrónico de barrido, se van a analizar desde un punto de vista metalográfico todas las muestras en estudio, después de haber sido expuestas al ambiente aeronáutico.

Se presentan conjuntamente, en cada apartado, las fabricadas por pulvimetalurgia y las fabricadas por laminación, ya que sus secciones metalográficas son bastante similares.

6.2.1. Análisis de las muestras sin tratar

En la Figura 40 se muestran las imágenes que se tomaron en el SEM de las muestras sin tratamiento. En la parte izquierda de la figura se representa la probeta pulvimetalúrgica y a la derecha la laminada.

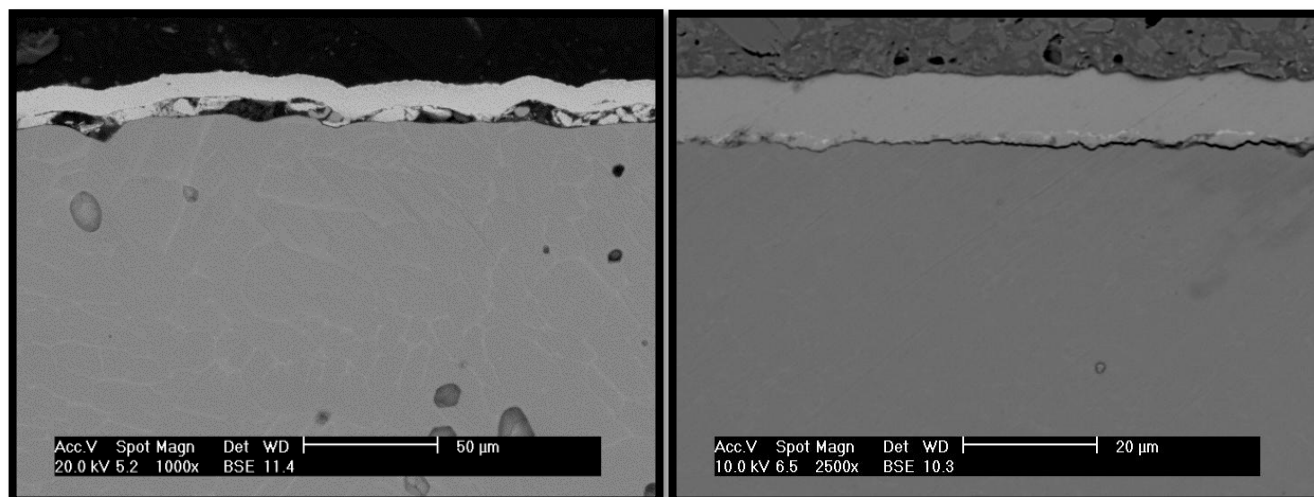


Figura 40: Sección transversal de las muestras sin tratamiento después del proceso de corrosión.
Izquierda: muestra pulvimetalúrgica. Derecha: muestra laminada

A la vista de las imágenes de las secciones transversales, se pueden hacer las siguientes observaciones: la zona 1, es decir la más superficial, que se ve con tonos más claros en ambas imágenes de la Figura 40 es fundamentalmente cobre; se trata de la capa protectora de cobre que se añadió antes del corte. En el resto de la sección de las muestras se observa el sustrato, es decir Ti-6Al-4V. Cabe destacar que el Vanadio es bastante difícil de identificar y cuantificar en este experimento, debido a la baja presencia de este metal en la aleación y al hecho de que los picos que presenta en el análisis por EDX tienden a confundirse con los del titanio.

Como consecuencia de esto, así como de los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X, se puede ver cómo después de someterse al baño de corrosión no se observan efectos claros como resultado de la oxidación, puesto que no se observa una capa oxidada ni se detecta ningún tipo de óxido con el DRX, en el que solo se diferencia claramente el titanio, como se mencionó en el apartado 6.1.1.

Por esta última razón, la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica será una herramienta clave para analizar los efectos de la corrosión en nuestras muestras.

6.2.2. Análisis de la muestras tratadas a 950 °C sin NH₄Cl

Ahora se pasará a ver la sección transversal de la muestra pulvimetalúrgica tratada 950°C sin la presencia de NH₄Cl. En la Figura 41 se muestran dos imágenes de la sección transversal de la muestra, una antes de la corrosión (a la derecha) y otra después de la corrosión. Se hace esto así debido a que, como se observó en el estudio de Rayos X, las muestras presentaban indicios de óxidos de titanio y se desea conocer si esta oxidación se ha presentado antes o después de la inmersión en la disolución de Harrison.

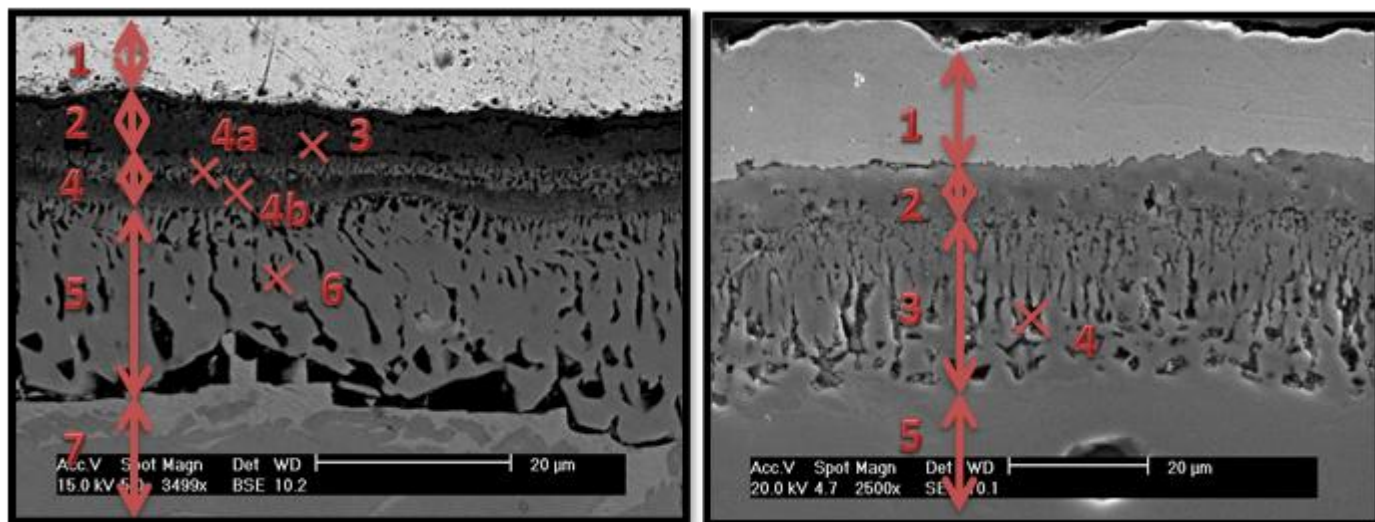


Figura 41: Sección transversal de la muestra pulvimetalúrgica tratada a 950° sin NH₄Cl. Izqda.: Después de corrosión. Dcha.: Antes de corrosión.

Se puede ver como se han formado grandes poros que incluso han llegado a formar en algunas partes de la muestra una capa totalmente separada del sustrato (ver la Figura 42 que se muestra más adelante). Para completar este análisis visual se muestran, mediante las siguientes tablas (Tabla 6 y Tabla 7) las composiciones y características de las diferentes zonas de las dos imágenes de la figura anterior; la primera se referirá a la figura de la izquierda (después del proceso de corrosión) y la segunda a la figura de la derecha (antes del proceso de corrosión). Los valores que figuran en dichas tablas son los porcentajes atómicos de cada elemento en los diferentes elementos en cada una de las zonas que se indican en la figura anterior.

AUMENTO DE LA RESISTENCIA A CORROSIÓN EN AMBIENTE AERONÁUTICO DE ALEACIONES DE TITANIO POR MEDIO DE TRATAMIENTOS SUPERFICIALES

Zona		Elementos			Observaciones
		Ti	Al	O	
Zona 1		-	-	-	Capa protectora de cobre
Zona 2		41,12	-	58,88	Óxido de titanio
Zona 3		25,83	17,13	57,04	Dentro de un poro en la zona 2
Zona 4	4a	98,79	1,21	-	Subcapa de color más claro
	4b	99,35	0,65	-	Subcapa de color mas oscuro
Zona 5		98,63	1,37	-	Únicamente titanio
Zona 6		16,56	28,16	55,28	Dentro de un poro
Zona 7		-	-	-	Sustrato, Ti-6Al-4V

Tabla 6: Presencia porcentual de los diferentes elementos en cada una de las zonas de la probeta pulvimetalúrgica tratada a 950 °C sin Cl después de corrosión.

Zona		Elementos			Observaciones
		Ti	Al	O	
Zona 1		-	-	-	Capa protectora de cobre
Zona 2		43,35	2,73	53,91	Capa más exterior, óxido de titanio
Zona 3		96,05	3,95	-	Capa porosa, principalmente Ti
Zona 4		13,71	29,65	56,64	Dentro de los poros de la capa porosa
Zona 5		-	-	-	Sustrato, Ti-6Al-4V

Tabla 7: Presencia porcentual de los diferentes elementos en cada una de las zonas de la probeta pulvimetalúrgica tratada a 950 °C sin Cl antes de corrosión.

En la zona 2 de ambas imágenes (la más exterior) se observa una capa de unos 8 µm de espesor que corresponde a óxidos de titanio, y dado que los porcentajes son muy similares, es altamente probable que se trate del mismo tipo de óxido. Esta observación está en pleno

acuerdo con lo obtenido en los experimentos con Rayos X, en los que se vio que la capa superficial de la muestra estaba compuesta por diferentes óxidos de titanio.

Las zonas porosas oscuras de las imágenes posiblemente pueden ser explicadas mediante el llamado Efecto Kirkendall, que es un movimiento físico de una interfaz debido a velocidades distintas de difusión de los átomos dentro del material formando vacantes [64].

De este modo, se puede concluir que la presencia de óxidos en este tratamiento es debida al propio tratamiento y no al periodo de exposición a ambiente aeronáutico posterior. Esta conclusión será igualmente válida en el análisis de todas las muestras tratadas a la temperatura de 950°C, independientemente de su fabricación o de la presencia o no de NH_4Cl .

Para explicar este fenómeno tenemos que remontarnos al tratamiento realizado; en él se utilizó un horno con atmósfera inerte de Argón, pero expulsar todo el aire antes del tratamiento es muy difícil, además de las pequeñas fugas que pueda tener el horno. Por ello es muy probable que hubiese presencia de oxígeno durante el tratamiento y acompañado de las altas temperaturas justifican lo ocurrido.

Como se había citado más arriba, se presenta un detalle de la superficie de la muestra en la que se aprecia cómo en algunas zonas se han llegado a formar una capa totalmente separada del sustrato.

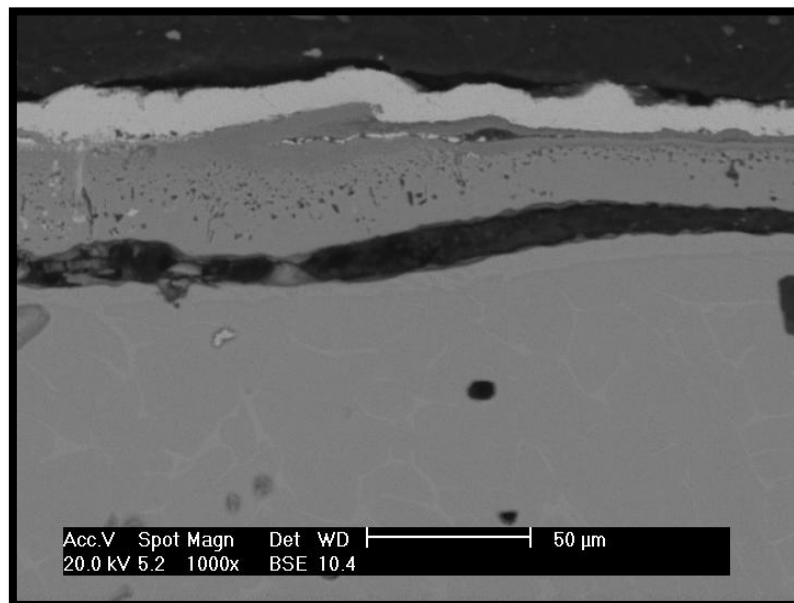


Figura 42: Detalle de la delaminación en la sección transversal de la muestra pulvimetalúrgica tratada a 950° sin NH_4Cl después del proceso de corrosión.

A continuación se procede al análisis de la sección transversal de la muestra laminada con el mismo tratamiento después del proceso de corrosión.

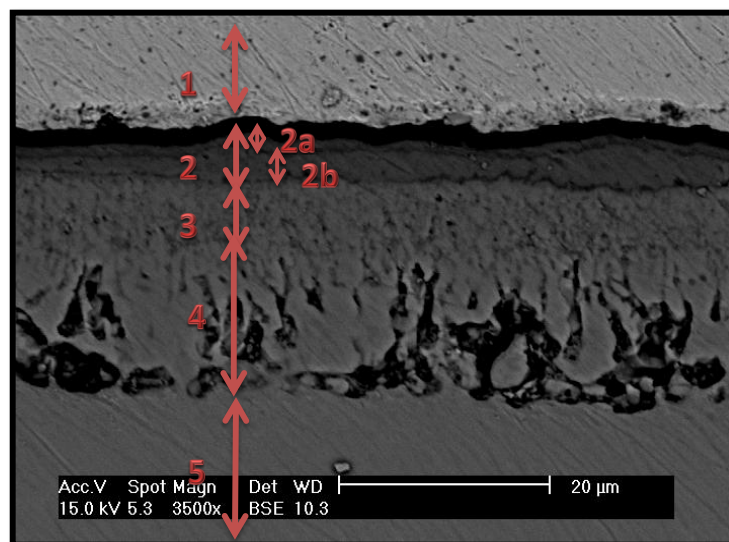


Figura 43: Sección transversal de la muestra laminada tratada a 950° sin NH₄Cl después del proceso de corrosión.

Al igual que en el caso anterior se observa una zona en la que se han producido poros de bastante tamaño que pueden llegar a debilitar una capa de la muestra.

En la tabla siguiente figuran las composiciones y características de las diferentes zonas de la Figura 43 obtenidas mediante el detector BSE del MEB.

Zona		Elementos				Observaciones
		Ti	Al	V	O	
Zona 1		-	-	-	-	Capa protectora de cobre
Zona 2	2a	30,16	13,70	0,16	55,98	Capa más exterior, el Al ha difundido, hay óxido de Ti
	2b	45,50	0,58	0,21	53,72	Óxido de titano
Zona 3		64,69	0,68	-	35,03	Óxido de titano
Zona 4		74,12	21,69	4,19	-	Capa porosa
Zona 5		-	-	-	-	Sustrato Ti-6Al-4V

Tabla 8: Presencia porcentual de los diferentes elementos en cada una de las zonas de la probeta laminada tratada a 950 °C sin Cl después de corrosión.

Al igual que pasaba en la probeta pulvimetalúrgica con el mismo tratamiento que este se observa una capa de poros de gran tamaño y una capa superficial de óxidos de titanio, en este caso de unos 10 µm de tamaño. Ya que el tratamiento que sufrieron es el mismo y los

resultados observados tanto en la caracterización microestructural como en el análisis de Rayos X son muy similares llegaremos a las mismas conclusiones: El tratamiento de 950 °C inicial no se produjo en una atmósfera totalmente inerte y esto provocó una oxidación en las muestras.

6.2.3. Análisis de las muestras tratadas a 950 °C con NH₄Cl

Se analizan ahora las muestras tratadas a 950 °C en presencia de NH₄Cl. A la izquierda de la Figura 44 está la muestra pulvimetalúrgica y a la derecha la laminada.

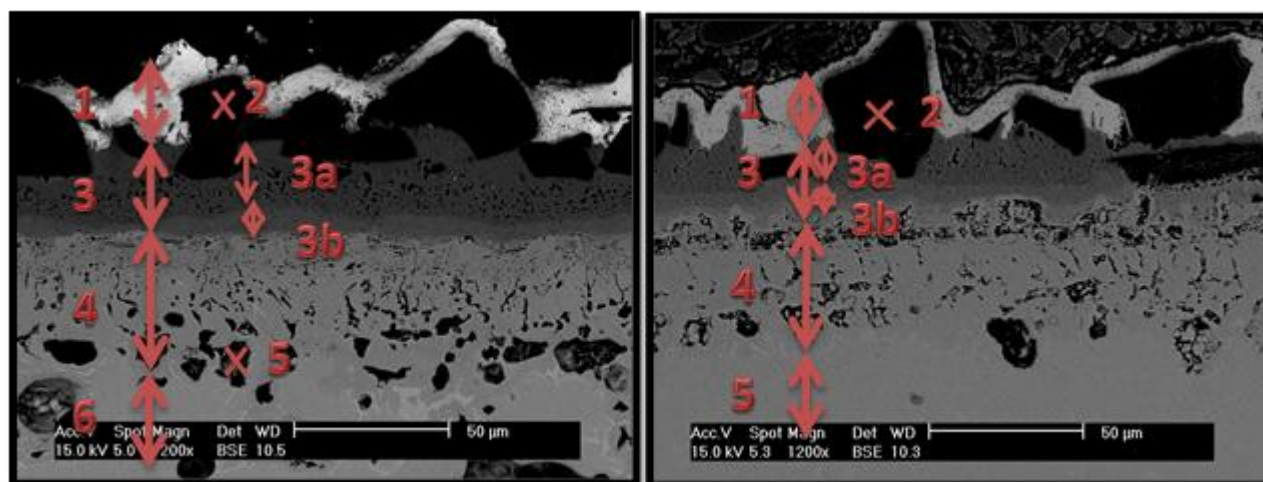


Figura 44: Sección transversal de la muestras tratadas a 950° con NH₄Cl después del proceso de corrosión. Izqda.: Muestra pulvimetalúrgica. Dcha.: Muestra laminada

Las zonas que aparecen en las figuras se describen en las tablas siguientes (Tabla 9 y Tabla 10):

AUMENTO DE LA RESISTENCIA A CORROSIÓN EN AMBIENTE AERONÁUTICO DE ALEACIONES DE TITANIO POR MEDIO DE TRATAMIENTOS SUPERFICIALES

Zona		Elementos			Observaciones
		Ti	Al	O	
Zona 1		-	-	-	Capa protectora de cobre
Zona 2		0,19	44,37	55,44	Bloques formados de alúmina.
Zona 3	3a	39,11	0,72	60,17	Zonas con óxidos de titanio
	3b	45,05	0,32	54,63	
Zona 4		92,04	7,96	-	Composición típica del sustrato
Zona 5		18,18	31,13	50,69	Dentro de un poro
Zona 6		-	-	-	Sustrato Ti-6Al-4V

Tabla 9: Presencia porcentual de los diferentes elementos en cada una de las zonas de la probeta pulvimetalúrgica tratada a 950 °C con Cl después de corrosión.

Zona		Elementos				Observaciones
		Ti	Al	V	O	
Zona 1		-	-	-	-	Capa protectora de cobre
Zona 2		0,18	58,49	0,09	41,24	Bloques formados de alúmina.
Zona 3	3a	40,45	1,22	0,41	57,91	Zonas con óxidos de titanio
	3b	53,26	0,69	-	46,05	
Zona 4		89,64	8,84	1,51	-	Composición típica del sustrato
Zona 5		-	-	-	-	Sustrato Ti-6Al-4V

Tabla 10: Presencia porcentual de los diferentes elementos en cada una de las zonas de la probeta laminada tratada a 950 °C con Cl después de corrosión.

Como se puede observar tanto en el análisis visual de la muestra en la Figura 44 como

en la cuantificación de elementos que se pueden ver en estas tablas, los resultados son muy similares para ambas probetas. Se observan zonas oscuras que corresponde a óxido de aluminio, después una capa con dos tonalidades en las que se ven óxidos de titanio de diferentes composiciones y por último una capa porosa. Sobre la presencia de alúmina en el exterior nos remitiremos, como comentamos en el apartado de Rayos X, al de los resultados.

Durante el análisis de la muestra laminada se observó que en una de las caras de la sección transversal no presentaba la misma morfología que la otra cara, por ello se muestra un detalle en la Figura 45 en la que se observa una imagen de dicha cara, tomada a 1500 aumentos. Como se puede ver es muy probable que una capa se haya llegado a separar completamente del sustrato, en un fenómeno parecido al observado en el caso de las probetas analizadas en el apartado anterior.

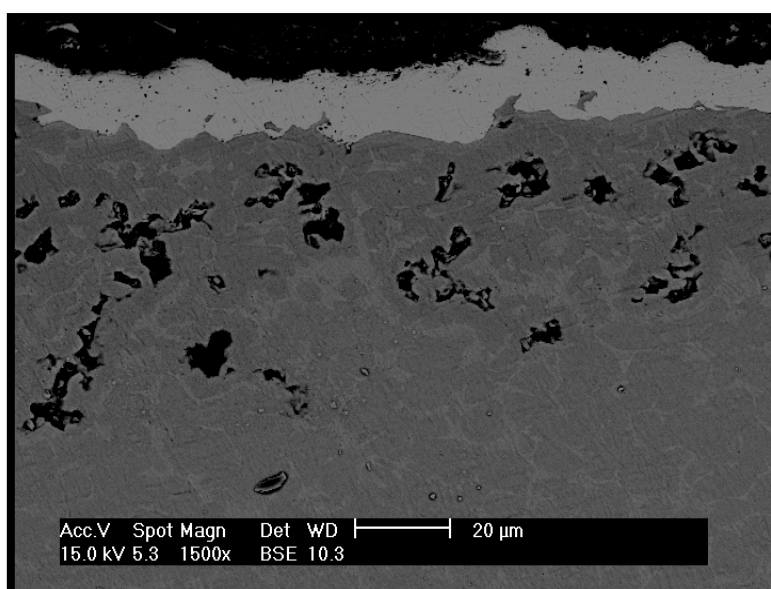


Figura 45: Sección transversal de la muestra laminada tratada a 950° con NH₄Cl después del proceso de corrosión, visto por otra cara.

Observando este último análisis y todos los de las probetas con tratamientos a 950 °C se llega a la conclusión de que todos estos tratamientos, ya sea en presencia o no de NH₄Cl y ya sea sobre probetas laminadas o pulvimetalúrgicas, posiblemente han sido perjudiciales para las muestras, ya que han aparecido varias capas porosas en todas ellas incluso antes de sumergir las probetas en la disolución de Harrison, lo cual podría ser perjudicial para la resistencia a corrosión. Además, en algunos casos se llega a producir que una capa se llegue a desprender completamente de la muestra.

6.2.4. Análisis de las muestras tratadas a 200 °C sin NH₄Cl

Se analizan ahora las muestras tratadas a 200 °C en ausencia de NH₄Cl. A la izquierda de la Figura 46 está la muestra pulvimetalúrgica y a la derecha la laminada.

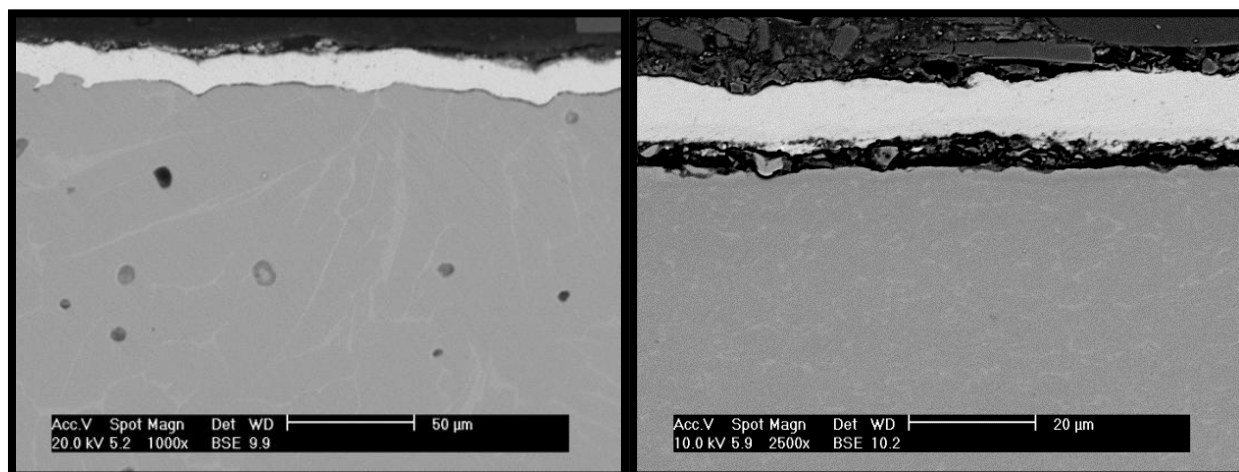


Figura 46: Sección transversal de las muestras tratadas a 200° sin NH₄Cl después del proceso de corrosión. Izqda.: Muestra pulvimetalúrgica. Dcha.: Muestra laminada

Al igual que ocurre en el caso de las muestras sin tratamientos se observa, por un lado, que únicamente aparece el sustrato típico de la aleación en estudio y la capa protectora de cobre, y por otro, la ausencia de fenómenos de corrosión. No obstante, la muestra laminada presentó una mala adherencia de la capa protectora de cobre, no existiendo ningún elemento en el espacio existente entre ambas.

No han aparecido, pues, efectos de corrosión ni debidos al tratamiento inicial ni debidos a las condiciones del experimento.

6.2.5. Análisis de la muestras tratadas a 200 °C con NH₄Cl

Por último se analizan las muestras tratadas a 200 °C en presencia de NH₄Cl. Siguiendo la misma línea de exposición que en los apartados anteriores, es decir, comparación simultánea de las muestras pulvimetalúrgica y laminada.

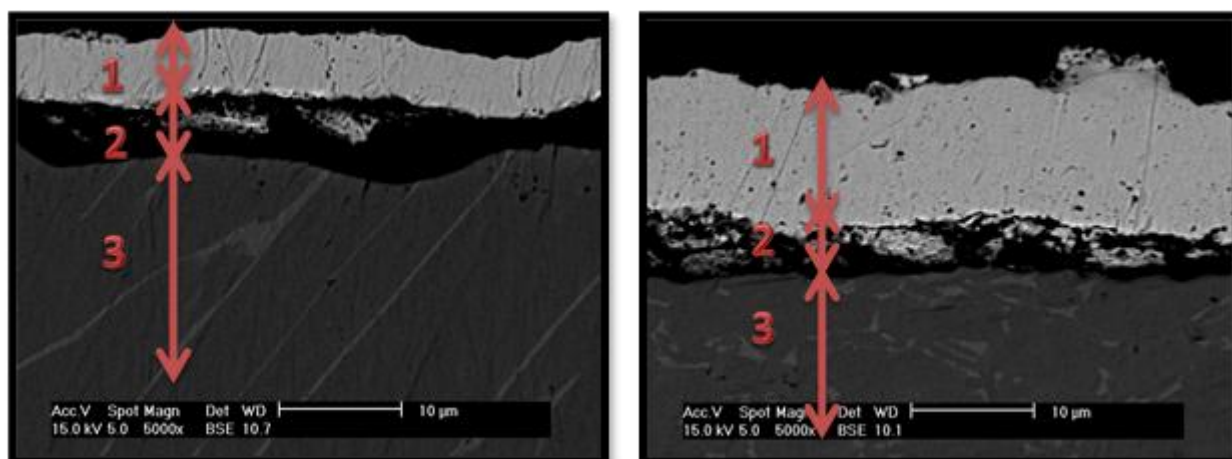


Figura 47: Sección transversal de las muestras tratadas a 200° con NH₄Cl después del proceso de corrosión. Izqda.: Muestra pulvimetalúrgica. Dcha.: Muestra laminada

Como se puede ver en esta imagen, se aprecia, en ambas probetas, una pequeña capa entre el cobre y el sustrato de un tamaño aproximado de 5 – 6 µm. En las tablas 11 y 12, que se presentan a continuación, se muestran las composiciones porcentuales atómicas de cada elemento para la probeta pulvimetalúrgica y laminada respectivamente.

Zona	Elementos			Observaciones
	Ti	Al	O	
Zona 1	-	-	-	Capa protectora de cobre
Zona 2	13,37	26,56	60,06	Fina capa de óxido de aluminio
Zona 3	-	-	-	Composición típica del sustrato

Tabla 11: Presencia porcentual de los diferentes elementos en cada una de las zonas de la probeta pulvimetalúrgica tratada a 200 °C con Cl después de corrosión.

Zona	Elementos			Observaciones
	Ti	Al	O	
Zona 1	-	-	-	Capa protectora de cobre
Zona 2	9,43	32,42	58,15	Fina capa de óxido de aluminio
Zona 3	-	-	-	Composición típica del sustrato

Tabla 12: Presencia porcentual de los diferentes elementos en cada una de las zonas de la probeta laminada tratada a 200 °C con Cl después de corrosión.

Como podemos comprobar, en la capa que se encuentra entre el cobre y el sustrato de la aleación, en ambas probetas, el detector BSE del MBE ha encontrado oxígeno y aluminio, por lo que esa capa puede ser un óxido de aluminio y haberse producido el efecto halógeno del que se habló en el apartado 3.4.1 y del que se hablará en el apartado 6.4. Esta capa que hemos citado no ha sido detectada al utilizar Rayos X ya que es demasiado fina (5 – 6 μm). Veremos en los estudios EIS como esta capa afecta al comportamiento en corrosión.

6.3. Análisis de los ensayos EIS

En este apartado se van a analizar los resultados obtenidos con cada una de las muestras después de aplicar la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. Para ello, se han comparado los resultados obtenidos en función del tiempo de permanencia en el medio electrolítico (disolución diluida de Harrison) y se han extraído las conclusiones oportunas, pasando a profundizar en los resultados de las probetas que muestren un mejor comportamiento. Los parámetros que se utilizarán para ello serán, fundamentalmente, el valor del módulo de la impedancia a bajas frecuencias y un análisis meramente cualitativo de la evolución del ángulo de la impedancia en función de la frecuencia. También se ha seguido la evaluación de la resistencia de carga con el tiempo gracias a los diagramas de Nyquist. Así, se mostrarán gráficos de Nyquist y de Bode. La herramienta para este análisis ha sido el software Zview 3.2.

6.3.1. Comparación de todas las Lam a tiempos constantes.

Inicialmente, el análisis se va a centrar en el estudio del comportamiento de todas las probetas fabricadas de material laminado después de haber permanecido un tiempo determinado dentro de la disolución, concretamente se ha elegido un tiempo considerado corto (5 horas) y otro considerado largo (4 días).

Comparación a un tiempo corto (5h)

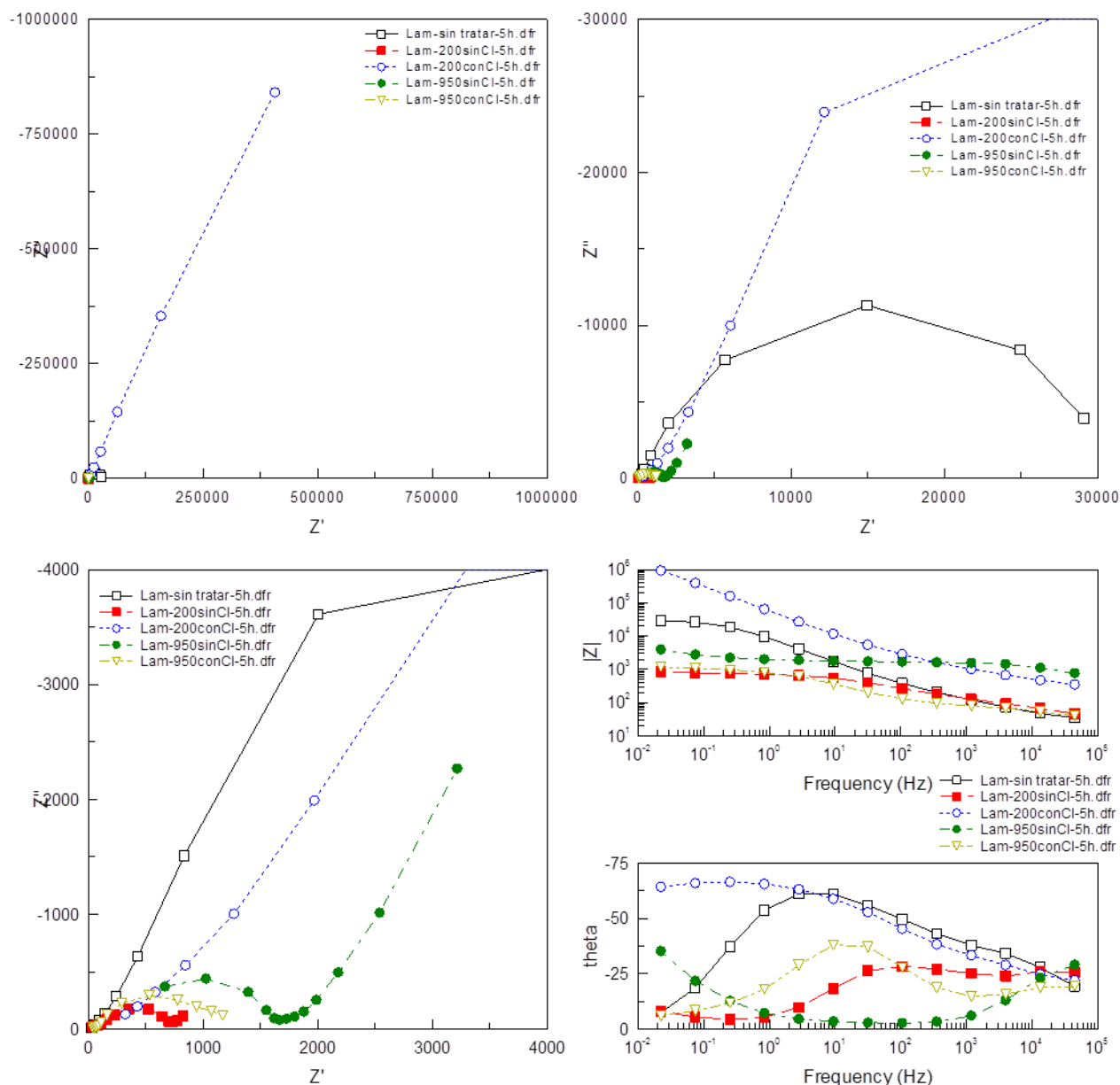


Figura 48: Comparación de todas las muestras laminadas tras 5 horas de permanencia en la disolución acuosa diluida de Harrison.

En la figura 48 se puede observar en el gráfico de Nyquist que las probetas sin tratamiento y con tratamiento a 200 °C en presencia de NH_4Cl tienen un comportamiento completamente distinto al resto de las probetas, mostrando un radio de semicircunferencia notablemente mayor. Esto indica que la resistencia de transferencia de carga es bastante mayor, lo que implicaría una menor corrosión en estas probetas. Si se observa el gráfico de

Bode del valor absoluto de la impedancia en función de la frecuencia, se puede concluir que las dos probetas citadas presentan un mayor valor de impedancia a las más bajas frecuencias, lo que apoya la conclusión anteriormente comentada. En particular, la probeta tratada a 200 °C en presencia de NH_4Cl , muestra un mejor comportamiento frente a la corrosión respecto a los demás materiales.

Comparación a un tiempo largo (4 días)

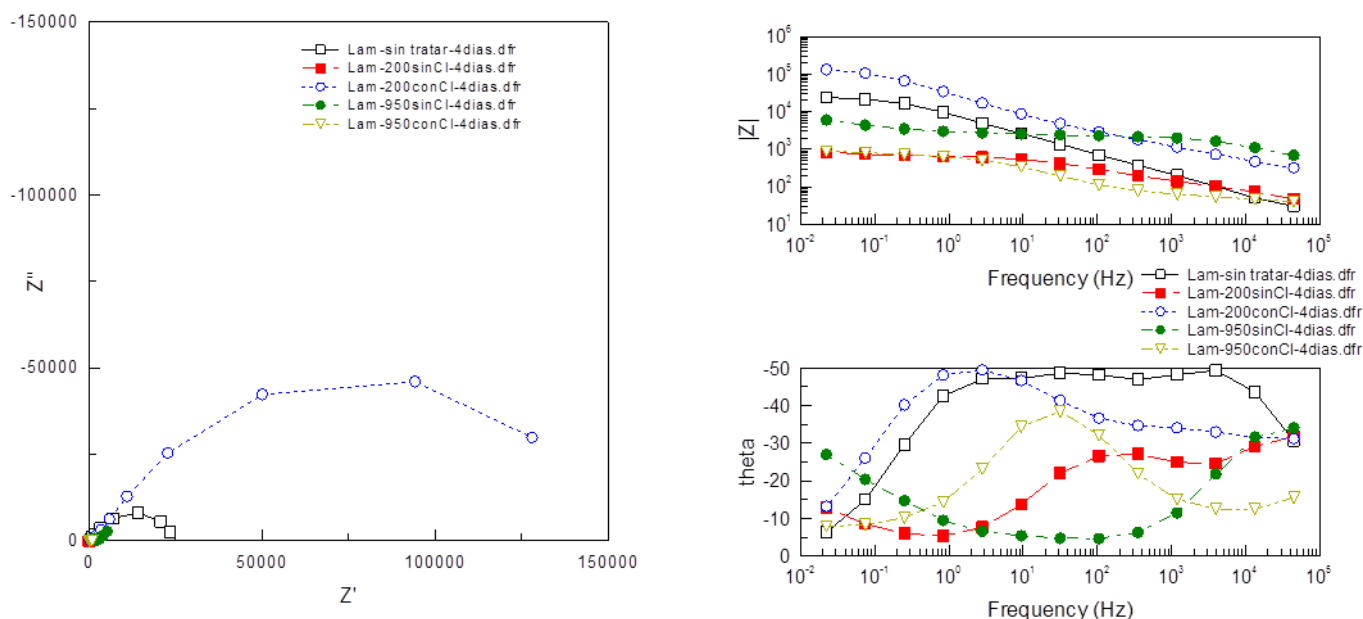


Figura 49. Comparación de todas las muestras laminadas tras 4 días de permanencia en la disolución acuosa diluida de Harrison.

Después de cuatro días de permanencia de las probetas en la disolución se sigue observando la misma tendencia mencionada para tiempos cortos (Figura 49). Es decir, la probeta con tratamiento a 200 °C en presencia de NH_4Cl presenta un módulo de impedancia varios órdenes de magnitud superior al resto. En el apartado 6.3.4 se estudiará la evolución con el tiempo de los diagramas de Nyquist y de Bode de esta probeta a diferentes tiempos de estudio, en la que se verá, de un modo más claro, cual es la influencia del tiempo de permanencia en la solución para esta probeta.

6.3.2. Comparación de todas las PM a tiempos constantes

Después de haber estudiado las probetas laminadas, se repetirá el mismo análisis para todas las probetas pulvimetalúrgicas, usando para el estudio los mismos tiempos de permanencia en la solución que se tuvieron en cuenta en el apartado anterior.

Comparación a un tiempo corto (5h)

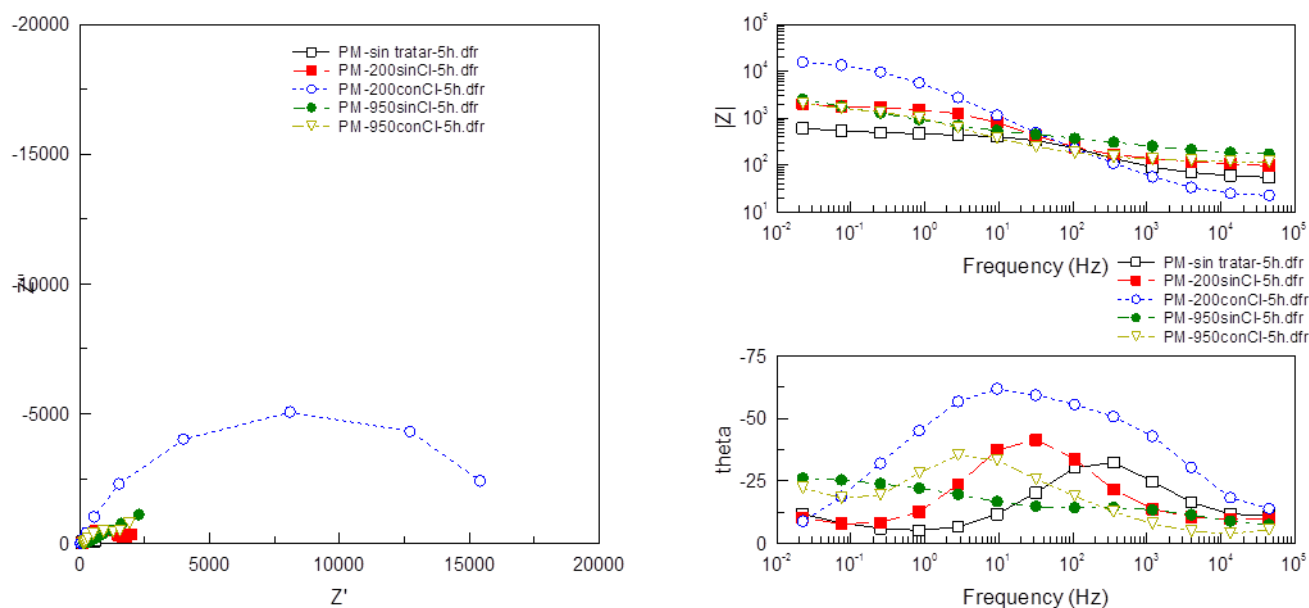


Figura 50. Comparación de todas las muestras PM tras 5 horas de permanencia en la disolución acuosa diluida de Harrison.

Con un estudio de los diagramas de Nyquist se puede observar que una de las muestras se comporta de manera diferente a las demás, mostrando un radio de semicircunferencia mucho mayor (Figura 50). Esta probeta es, una vez más, la tratada a una temperatura de 200 °C y en presencia de NH₄Cl. Ahora se debe observar el valor del módulo de la impedancia en valores de las frecuencias más bajas y se confirma que dicho valor es de un orden de magnitud superior al resto. Con los resultados vistos se concluye que, tras cinco horas de permanencia en el ambiente corrosivo, la probeta pulvimetalúrgica con mayor resistencia frente a la corrosión electroquímica en este medio agresivo es la que fue tratada a 200 °C con NH₄Cl.

Comparación a un tiempo largo (4 días)

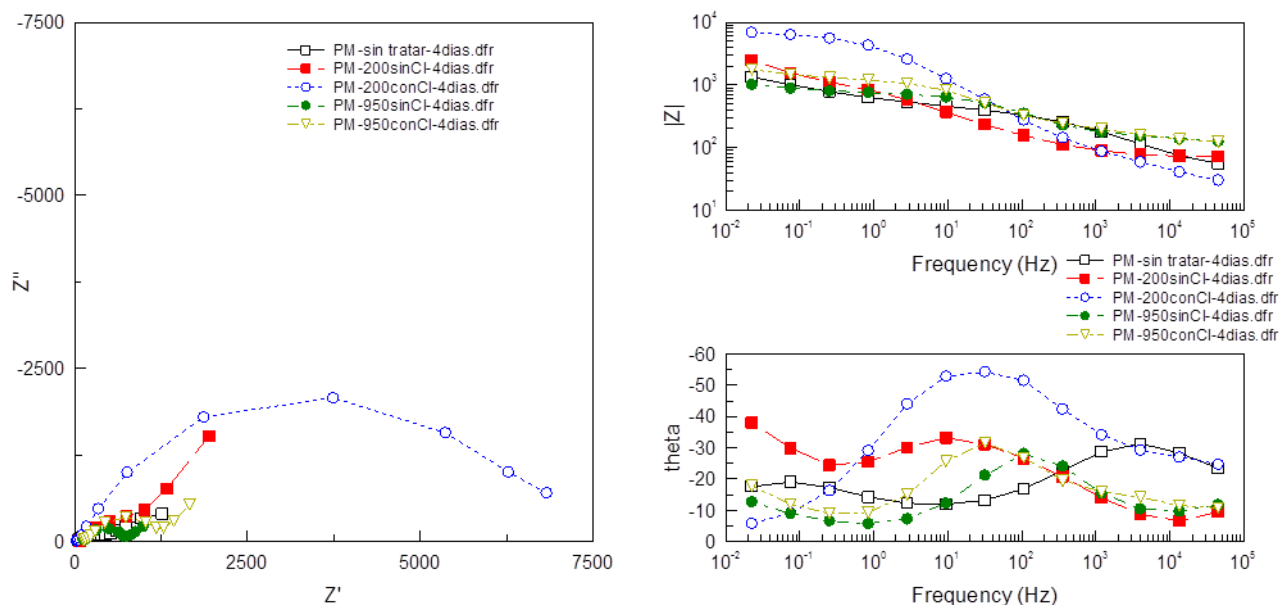


Figura 51: Comparación de todas las muestras PM tras 4 días de permanencia en la solución.

Por último, para terminar las comparaciones a un mismo tiempo, se puede observar en la Figura 51 la misma tendencia observada en las figuras anteriores. Una vez más, la probeta que fue tratada a 200 °C en presencia de cloruro de amonio también es la que mejor comportamiento tiene, mostrando una impedancia a las más bajas frecuencias un orden de magnitud mayor que el resto de probetas.

Analizando los resultados obtenidos en las cuatro últimas comparaciones se puede concluir que el tratamiento que más beneficia a la aleación Ti-6Al-4V de todos los realizados es el que fue realizado a 200 °C en presencia de NH_4Cl , alcanzando un mejor comportamiento frente a la corrosión electroquímica en un medio electrolítico que simula el ambiente corrosivo con el que se encontrarán la mayoría de las piezas aeronáuticas en servicio.

6.3.3. Comparación de los dos tipos de probetas que mejor se comportaron

Una vez seleccionada la probeta que presenta un mejor comportamiento a corrosión para cada tipo de conformado, se va a proceder al estudio comparativo de las mismas. En los dos casos, la probeta que mejor se comporta es la que ha sido sometida a un tratamiento a 200 °C en presencia de NH_4Cl . En la Figura 52 se muestran los datos correspondientes a ambas

probetas tras 4 días en la disolución.

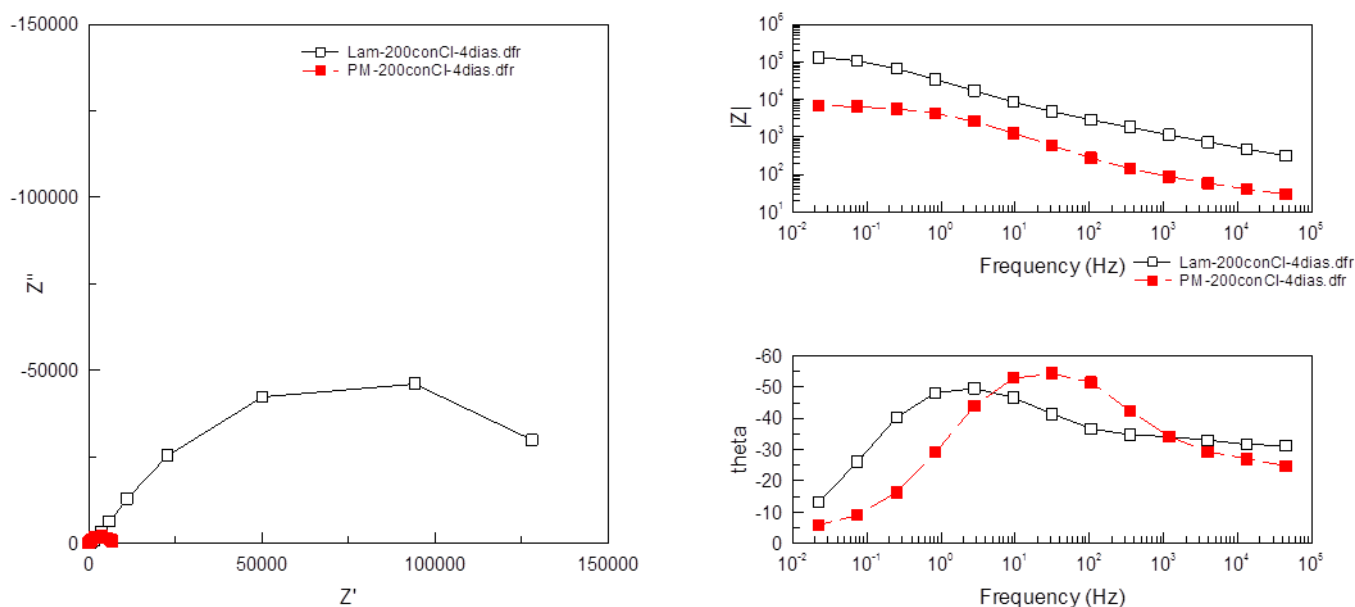


Figura 52: Comparación de todas las muestras laminadas tras 4 días de permanencia en la disolución acuosa diluida de Harrison.

Se observa que ambas muestras se comportan de forma muy similar y se pueden ajustar al circuito equivalente de Randles, tanto por su forma de semicircunferencia en el diagrama de Nyquist como por la evolución tanto del ángulo de la impedancia como del módulo de la impedancia con la frecuencia, diagramas de Bode (Figura 52). No obstante se puede observar con claridad que la impedancia de la muestra laminada es un orden de magnitud superior.

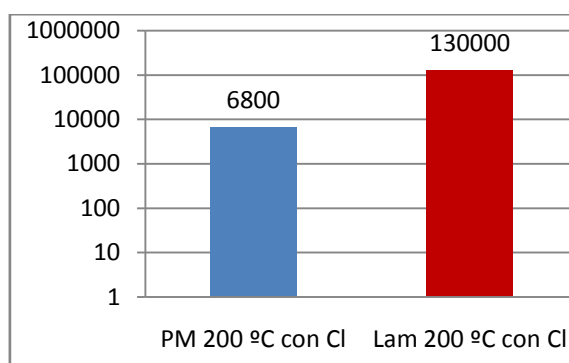


Figura 53: Módulo de la impedancia a bajas frecuencias de las muestras que han presentado un mejor comportamiento.

Se puede concluir que la aleación fabricada por laminación tiene un mejor comportamiento frente a la corrosión que las probetas fabricadas a partir de metalurgia de polvos, probablemente debido a la presencia de poros inherentes al proceso de fabricación.

6.3.4. Comparación de la probeta laminada tratada a diferentes tiempos de permanencia en el medio corrosivo

Una vez que se ha concluido que la probeta laminada con tratamiento a 200 °C con NH_4Cl , se ha considerado interesante mostrar una comparativa de los diagramas de impedancia de esta muestra en diferentes tiempos de permanencia en la disolución para, así, poder comprobar su evolución con el tiempo a través de la forma de los diagramas. Dicha comparativa puede observarse en la Figura 54.

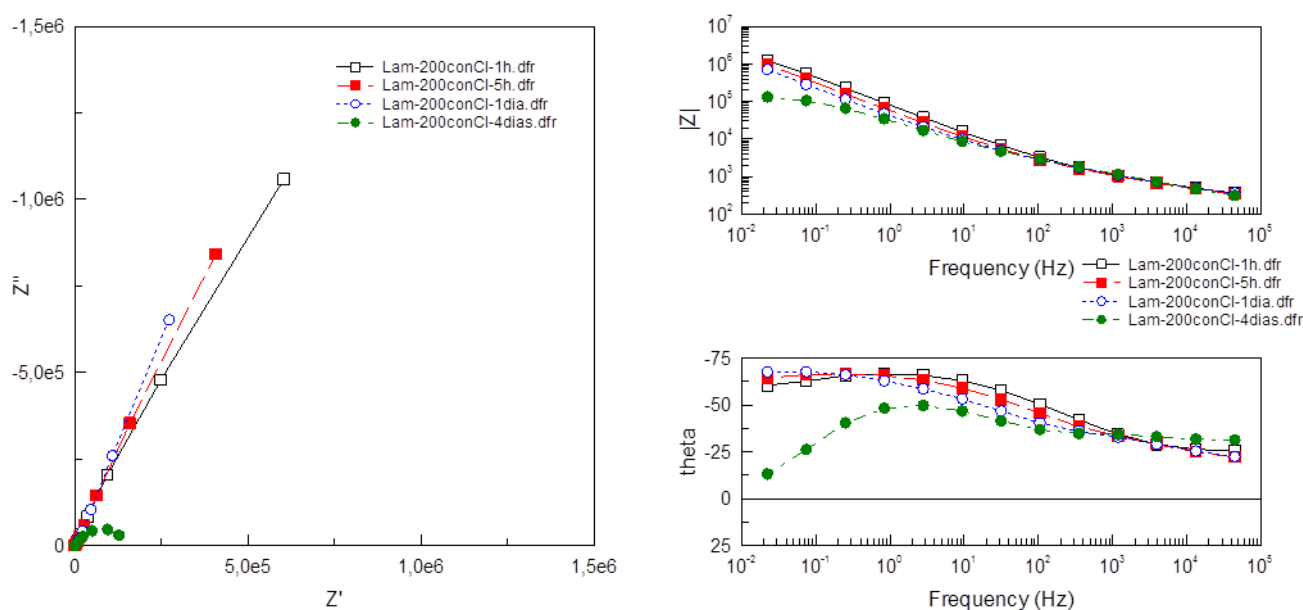


Figura 54: Comparación de las muestras laminadas a 200 °C con NH_4Cl a diferentes tiempos.

En la comparación con el tiempo de la muestra se observa que tanto los diagramas de Bode como el de Nyquist son similares hasta tiempos de estudio de un día de contacto con el medio electrolítico, mostrando la misma tendencia y forma (Figura 54). A tiempos más largos, en el diagrama del módulo de la impedancia frente a la frecuencia se observa la misma forma pero con un valor un orden de magnitud menor a las más bajas frecuencias. También se observa en el diagrama del ángulo de fase frente a la frecuencia que éste empieza a disminuir hasta valores próximos a cero a las más bajas frecuencias. En el diagrama de Nyquist, se puede observar una semicircunferencia perfectamente definida. Esta tendencia indica que la protección frente a la corrosión ha disminuido considerablemente a tiempos largos de exposición al medio electrolítico, por ello se sugieren para futuros estudios un análisis a

tiempos más largos de permanencia en la disolución.

6.3.5. Ajuste a un circuito equivalente de la muestra laminada tratada a 200 °C tras 4 días de permanencia en el medio corrosivo

Con objeto de completar el análisis ya efectuado en los apartados anteriores se va a proceder a realizar un ajuste matemático de los resultados obtenidos en la muestra tratada a 200 °C en presencia de NH_4Cl , que ha sido la muestra que ha mostrado un mejor comportamiento frente a la corrosión, incluso a tiempos largos de exposición. Se realizará un ajuste con el circuito equivalente que se considera con mayor significado físico.

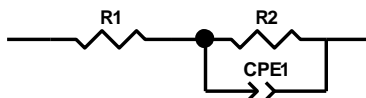


Figura 55: Circuito equivalente utilizado para el ajuste

En la figura 55 se muestra el circuito equivalente que mejor se ajusta al diagrama de la probeta seleccionada para un tiempo de exposición de 4 días. Este circuito consta de una resistencia en serie con otra resistencia en paralelo con un condensador. La práctica habitual en los ensayos EIS no es utilizar un condensador puro sino que suelen utilizarse “elementos de fase constante” (CPE, por sus siglas en inglés). Estos CPE tienen un comportamiento eléctrico similar a un condensador pero se ajustan a la realidad física mucho mejor porque, por ejemplo, incluye efectos de rugosidad de la superficie metálica. Por este motivo se ha utilizado este elemento en lugar de un condensador de placas paralelas puro.

La Figura 56 muestra el ajuste realizado sobre los datos obtenidos experimentalmente. La línea continua de color verde representa el ajuste realizado y se muestra sobre los datos para poder ser analizado visualmente.

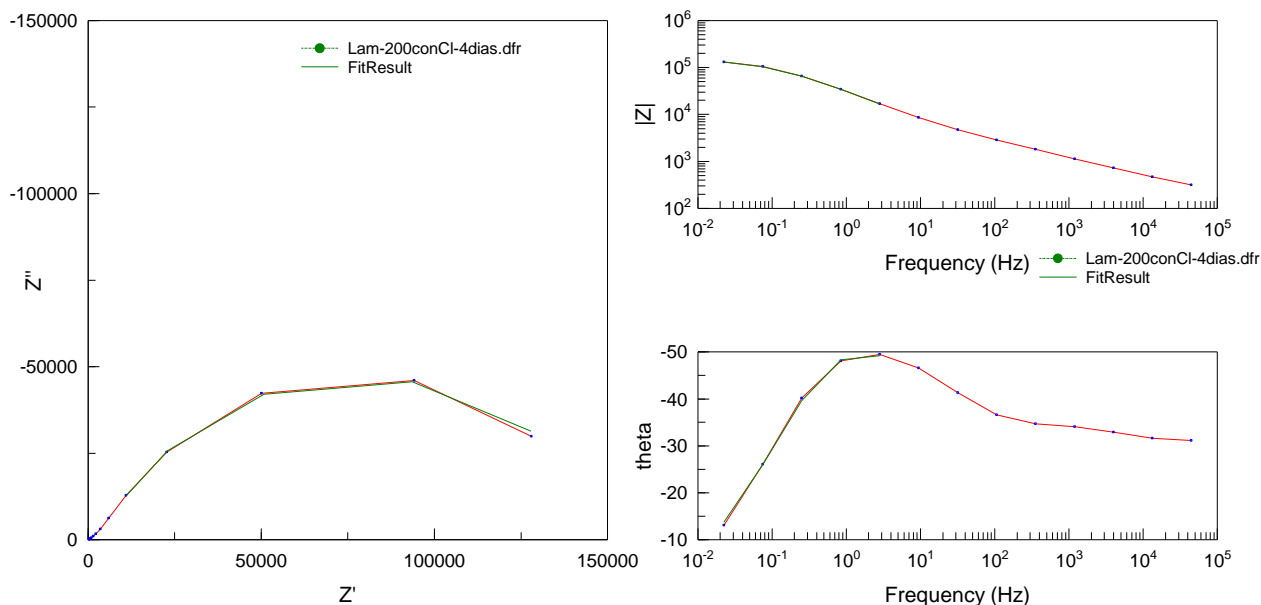


Figura 56: Diagramas de impedancia experimentales y teóricos correspondiente al ajuste realizado con el circuito de la figura 55 para la muestra laminada tratada a 200°C con cloruro amónico después de 4 días en el medio electrolítico (disolución diluida de Harrison)

Se puede observar un buen ajuste a los datos. La Tabla 13 resume los valores numéricos de cada elemento obtenidos del ajuste con sus correspondientes errores obtenidos directamente con el software *Zwiev*, así como el “chi-squared” que indica un buen ajuste con significado físico cuando su valor numérico está entre 10^{-3} y 10^{-4} .

Elemento	Valor numérico	% Error
R1	--	--
R2	$1.52 \cdot 10^5 \Omega$	1.398
CPE1-T	$8.44 \cdot 10^{-8} F$	0.992
CPE-P	0.70	0.974
Chi-squared	$2.2 \cdot 10^{-4}$	

Tabla 13: valores del ajuste realizado con el software *Zwiev*

Se puede observar que el error de cada uno de los elementos del circuito equivalente propuesto es muy bajo, sobretodo de la resistencia R2 que representa la resistencia de transferencia de carga, es decir, los fenómenos de corrosión electroquímica. Además, todos los componentes simulados tienen sentido físico, es decir, no hay ningún valor de ajuste que represente un fenómeno imposible en la realidad como puede ser un valor negativo de una resistencia o un valor muy alto del CPE. También cabe destacar que el factor de ajuste “chi-cuadrado” tiene un orden de 10^{-4} , indicando una buena correlación entre datos de ajuste y experimentales. Según la bibliografía [65], el valor de CPE1-P del orden de 0,7 representa un modelo en el que no se producen fenómenos de difusión y donde el elemento de fase

constante CPE tiene sentido físico, es decir, corresponde a un condensador imperfecto. Por último, atendiendo al valor de la resistencia de transferencia de carga, $1,5 \cdot 10^5$ ohmios, se puede afirmar que es bastante improbable que se haya formado una capa protectora estable a partir del efecto halógeno porque, en este supuesto, la resistencia debería mostrar un valor numérico mínimo de 10^7 ohmios[66].

6.4. Comentarios generales a los resultados

Una vez expuestos y analizados todos los experimentos, se presentarán los comentarios a los resultados obtenidos, agrupándolos por conceptos homogéneos, pretendiendo dar una explicación adecuada a los fenómenos observados. Los grupos homogéneos citados consistirán: 1) en la comparación de los efectos producidos en las probetas laminada y pulvimetalúrgica; 2) en los efectos de la temperatura del tratamiento térmico de halogenación, y 3) en el estudio de la influencia de la presencia o no del cloruro de amonio durante el tratamiento térmico.

6.4.1. Influencia del método de fabricación

En líneas generales, los efectos observados en ambos tipos de probeta, laminada y pulvimetalúrgica, han sido similares, tanto mediante los Rayos X como mediante el microscopio electrónico de barrido. En efecto, se han encontrado por los dos procedimientos de ensayo las mismas especies en la superficie y la misma estructura metalográfica en la sección transversal.

No obstante el comportamiento a corrosión ha sido diferente: la muestra laminada se ha comportado razonablemente mejor según se expuso en el apartado 6.3.3 (Figura 53). Esto es debido, fundamentalmente, a que en las muestras pulvimetalúrgicas existe una rugosidad superficial notablemente mayor, lo que aumenta el área efectiva de contacto entre la muestra y el oxígeno presente, por lo que la superficie de la muestra pulvimetalúrgica se ve más atacada.

6.4.2. Efecto de la temperatura del tratamiento térmico.

Únicamente en las muestras que fueron tratadas a 950 °C se ha observado la presencia de óxidos de titanio, tanto con el difractor de Rayos X como con el microscopio de barrido. Se ha comprobado que esto es un efecto del procedimiento del tratamiento.

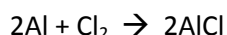
El origen de estos óxidos parece claro que es debido a las oxidaciones a alta temperatura producidas al no conseguir una atmósfera completamente inerte, por lo que ha existido oxígeno durante el proceso. Para el experimento se ha utilizado un horno con atmósfera de Argón, pero las dificultades propias de la completa extracción del oxígeno y de

conseguir la completa hermeticidad del horno propician la aparición de aquél.

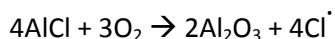
6.4.3. Influencia de la presencia de NH_4Cl en los tratamientos. El efecto halógeno

Como se ha ido exponiendo a lo largo de este trabajo, determinadas muestras se han tratado en presencia de una mezcla de polvos formada por un 97% en peso de alúmina y por un 3% en peso de cloruro de amonio.

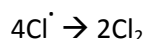
En uno de los estudios sobre el efecto halógeno [50] se halogenan muestras de Ti-Al por implantación iónica, y se muestra un esquema teórico de la formación de cloruros de titanio y cloruros de aluminio por el efecto del cloro, mencionando además que, debido a la formación de especies volátiles, se puede llegar a un cierto valor de presión de vapor (unos 10^{-5} bar) con un consumo significativo de metal, de manera que a partir de ese valor y para presiones de vapor mayores, el aluminio se evapora para formar cloruros de aluminio (en particular AlCl), mientras que la mayoría de titanio se queda en el sustrato. Esta evaporación de Al, junto con el cloro molecular presente, lleva a la siguiente reacción:



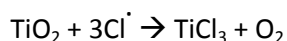
Después de esto, el cloruro de aluminio reacciona con el oxígeno presente para formar alúmina, según la reacción:



Lo que significa que cuando la presión parcial del oxígeno supera un cierto valor, el cloruro de aluminio se transforma en alúmina. El cloro obtenido en esta última reacción puede bien formar cloro molecular:



O bien, reaccionar con el TiO_2 de la capa mixta de óxidos para dar la reacción:



Todo lo anterior, pone de manifiesto que, en determinadas condiciones, una capa de alúmina puede formarse como consecuencia de la presencia de cloro, que promueve las reacciones químicas que lo permiten. Es indudable, por el estudio citado anteriormente ([50]) y por muchos otros ([51], [49], [67]), que la formación de una capa de alúmina en la superficie de la muestra es bastante buena protectora contra nueva oxidación.

A diferencia de lo estudiado por [50] en este trabajo no se ha efectuado el tratamiento con cloro mediante implantación iónica, si no por simple inmersión a alta temperatura en la mezcla pulverulenta mencionada al principio de este apartado; adicionalmente la aleación

sometida a estudio presenta un contenido en aluminio muy inferior al utilizado en la referencia citada. Por todo ello cabe esperar que los efectos difieran en alguna medida.

Tal como se ha ido exponiendo en los apartados anteriores, la presencia de óxidos de aluminio en las probetas estudiadas se ha observado de dos formas diferentes: en las muestras tratadas a 950 °C aparecieron cristales de óxidos de aluminio, presumiblemente de Al_2O_3 de hasta 50 μm de tamaño, mientras que en las muestras tratadas a 200 °C lo hicieron en forma de una capa superficial con un espesor aproximado de 5 μm .

Las posibles explicaciones a la presencia de estos óxidos de aluminio hay que encontrarlas en dos factores. Por un lado el efecto halógeno comentado anteriormente, que promueve la aparición de óxido de aluminio en presencia de cloro. Por otro lado hay que recordar que en el tratamiento realizado a estas muestras, se las enterró, literalmente, en una mezcla de polvos formada por un 97% en peso de óxido de aluminio (la cual se había considerado inerte) y por un 3% en peso de cloruro de amonio, por lo que, de alguna manera la presencia de óxido de aluminio podría haber causado la adherencia estable del mismo al sustrato en forma de pequeñas microsoldaduras.

En el caso de la probeta tratada a 200 °C en presencia del cloruro de amonio, la capa de óxido de aluminio que se encontró es fácilmente explicable por el efecto halógeno del que se habla en este apartado. Se debe resaltar en este punto, que, de acuerdo con las observaciones efectuadas mediante espectroscopia de impedancia electroquímica, estas probetas se han comportado mejor que cualquier otra, aunque la capa obtenida no puede considerarse, de acuerdo a lo expuesto en el apartado 6.3.5, como una capa protectora estable por el valor numérico de su impedancia. Este mejor comportamiento puede ser debido a la capa de óxido de aluminio observada en el microscopio electrónico de barrido en estas probetas. Con lo cual se ha conseguido el objetivo de este trabajo.

7. Conclusiones y futuras líneas de investigación

Como resultado final del presente trabajo se resumen las conclusiones que pueden extraerse de los estudios realizados, así como las posibles futuras líneas de investigación, consecuencia de dichas conclusiones.

7.1. Conclusiones

- Las probetas fabricadas por laminación se comportaron mejor a corrosión que las fabricadas en el laboratorio por pulvimetalurgia.
- En general, los efectos de la corrosión producidas por la exposición a ambiente aeronáutico no son fácilmente visibles ni con difracción de Rayos X ni con el microscopio electrónico de barrido.
- El tratamiento térmico a 950 °C en presencia de NH_4Cl provocó la aparición de una zona de óxido de aluminio.
- El tratamiento térmico a 950 °C ya sea en presencia de NH_4Cl o no, provocó la aparición de óxidos de titanio, llegando a formar capas fácilmente desprendibles.
- El efecto halógeno perseguido en este proyecto parece haber tenido una influencia positiva en el comportamiento a corrosión en las probetas tratadas a 200 °C en presencia de NH_4Cl .

7.2. Futuras líneas de investigación

- Realizar los tratamientos de halogenación en hornos con atmósfera inerte.
- Realizar ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica a mayores tiempos de duración.
- Utilizar otros medios para la halogenación como la implantación iónica.
- Realizar estos estudios sobre otras aleaciones de titanio y aluminio.

8. Bibliografía

- [1]Titanium: A technical guide. International, M. J. D. A. 2000.
- [2]Gil Mur, Francisco J. Manero Planella, José M. Rodríguez Rius. Aleaciones ligeras. Ediciones UPC. 2001.
- [3]Chang, R. Química. 4ª edición. McGraw-Hill. 1992.
- [4]<http://www.edicionsupc.es/ftppublic/pdfmostra/QU00902M.pdf> UPC (Universidad Politécnica de Cataluña). (Consultado en Diciembre de 2010) [Online].
- [5]ASM Handbook, Properties and selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials., 1992, vol. 2.
- [6]Enciclopedia Libre Universal en Español. (Consultado en Diciembre de 2010) [Online].
<http://enciclopedia.us.es/index.php/Titanio>
- [7]<http://www.tesisenred.net/bitstream/handle/10803/6032/03CAP1.pdf?sequence=3>
Tesis doctorales en Red(Consultado en Enero 2012) [Online].
- [8]Jr. Matthew J. Donachie, Titanium, a technical guide, Segunda ed. Ohio, EE.UU., 2000, ASM International
- [9]Dr. Christoph Leyens, D. MTitanium and Titanium Alloys. 2003.
- [10]G. Lütjering, J. C. Williams, and A. Gysler, Microstructure and mechanical Properties of titanium alloys.
- [11]C. Leyens and M. Peters, Titanium and Titanium Alloys; Fundamentals and Applications., 2003.
- [12] <http://www.veridiam.com/pdf/DataSheetTitaniumAlloy.pdf> ALLOY Data (Titanium Alloy Ti-6Al-4V). (Consultado en Enero de 2012) [Online].
- [13] <http://www.titaniumdistributor.com/> ASM Aerospace Specification Metals Inc. (Consultado en Enero de 2011) [Online].
- [14]Antonio Camacho García, Recubrimientos de boro depositados por 'Pack Cementation' sobre sustratos de aleación de Ti pulvimetalúrgicos y laminados. Madrid, España, 2009, Proyecto Fin de Carrera, Universidad Carlos III de Madrid.
- [15]CORP, R. B. Titanium Alloy Ti-6Al-4V. 2004.
- [16]ASM Handbook Committee. ASM Handbook vol. 18: Friction, Lubrication, and Wear Technology. 1992.

- [17]K. Miyoshi and D.H. Buckley, Correlation of Tensile and Shear Strengths of Metals with Their Friction Properties, ASLE Trans. 1982; 27:15-23.
- [18]D.H. Buckley. Surface Effects in Adhesion, Friction, Wear, and Lubrication. Elsevier Scientific. 1981.
- [19]<http://www.keytometals.com/Article97.htm> Key to Metals_(Consultado en Febrero de 2012) [Online].
- [20]<http://cartech.ides.com/datasheet.aspx?i=101&E=269> Technical Datasheet Ti-6Al-4V (Consultado en Febrero de 2012) [Online].
- [21]Manfred Peters, Jörg Kumpfert, Charles H. Ward and Christoph Leyends. Titanium Alloys for aerospace applications. Revista: Advanced Engineering Materials. 4 Julio 2003
- [22]Álvaro Vaz-Romero Santero, Estudio de los tratamientos térmicos de la aleación Ti-6Al-4V obtenida por pulvimetalurgia. Madrid, España, 2009, Proyecto Fin de Carrera, Universidad Carlos III de Madrid.
- [23]Automotive applications of titanium. Titanium Information Group. 2006.
- [24]T. Saito, T. Furuta, T. Yamaguchi. Development of Low Cost Titanium Metalin Titanium Metal Matrix Composites. The Minerals, Metals & Mat. Soc. 1995.
- [25]S. Eisenberg (Volkswagen AG). Euroforun Titanium materials in automotil. 1998.
- [26]F.H. Froes, H. Friedrich, J. Kiese, D. Bergoint. Titanium in the family automobile: the cost challenge. JOM (2004), vol 56, n 2, pp. 40-44.
- [27]Gran Enciclopedia Larousse.: Planeta, 1990, vol. 22.
- [28]C. Yuyong, X. Shulong, T. jing, K. Fantao, W. Huiguang, Reaction of titanium with different mould shell materials, International Technology and Innovation Conference- ITIC, 2006, vol.Section I, Advanced Manufacturing Technology, pp.439-442.
- [29]M. J. Donachie, Titanium. A Technical Guide, USA: ASM International, 1988.
- [30]R. I. Jaffee, H. R. Ogden, D. J. Maykuth, Alloys of Titanium with Carbon, Oxygen, and Nitrogen, Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 1950, vol.188, pp.1261-1266.
- [31]R. I. Jaffee, I. E. Campbell, The Effect of Oxygen, Nitrogen, and Hydrogen on Iodide Refined Titanium, Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 1949, vol.185, pp.646-654.

- [32]Gema Blanco Rodríguez, Estudio de la aleación de titanio Ti6Al4V pulvimetalúrgica. Madrid, España, 2003, Proyecto Fin de Carrera, Universidad Carlos III de Madrid.
- [33]ASM Handbook Committee ASM Handbook vol 7: Powder Metal Technologies and Applications. 1998.
- [34]R. M. German. Metal Powder Industries Federation. Powder Metallurgy Science. 1994.
- [35]Ignacio Pérez Rodrigo, Estudio del comportamiento frente a corrosión de aleaciones de titanio pulvimetalúrgicas. Madrid, España, 2010, Máster oficial en materiales estructurales para las nuevas tecnologías, Universidad Carlos III de Madrid y Universidad Rey Juan Carlos de Madrid.
- [36]Goodwin P. S., Ward Close C. M. , Mechanical alloying of titanium based materials.: Materials Science Forum, 1997, vol. 235-238.
- [37]Frazier W., Koczad M. J. , Mechanical and thermal stability of powder metallurgy aluminium-titanium alloys.: Scripta Metallurgica, 1987, vol. 21.
- [38]M^a Isabel Sánchez Bermejo, Materiales pulvimetalúrgicos base titanio. Madrid, España, 2001, Proyecto Fin de Carrera, Universidad Carlos III de Madrid.
- [39]<http://www.multiwidia.com.ar/artmetalspolv.htm> MULTIWIDIA. (Consultado en Enero de 2012) [Online].
- [40]Gallardo, G.R. Proyecto fin de carrera. Comportamiento frente a la oxidación de aceros inoxidables pulvimetalúrgicos tipo AISI 430L de alta densidad. Universidad Carlos III de Madrid. 2006.
- [41]J.M. Ruiz Prieto, L.García Cambronero, J. M. Torralba, F. Velasco. Universidad Carlos III de Madrid. Manual de Pulvimetalurgia. 1999.
- [42] Apuntes tecnología de polvos. Departamento Ciencia e Ingeniería de los materiales. Universidad Carlos III de Madrid. Año 2010.
- [43]Bose, D. SHigh Temperature Coatings. Elsevier Science & Technology Books. 2007.
- [44]D. M. Mattox, HANDBOOK OF PHYSICAL VAPOR DEPOSITION (PVD) PROCESSING., 1998.
- [45]Pierson, H. O. Handbook of chemical vapor deposition (CVD): principles, technology and applications. 1992.
- [46]ASM Handbook, Surface Engineering., 1994, vol. 5.
- [47]K.L. Choy. Chemical vapour deposition of coatings. Progress in Materials Science Diciembre 2001
- [48]R. Pichoir, in High Temperature Alloys for Gas Turbines (Appl. Sci. Pub., London, 1978), p.

191.

[49]A. Donchev, E. Richter, M. Schütze, and R. Yankov, "Improvement of the oxidation behaviour of TiAl-alloys by treatment with halogens," Intermetallics, pp. 1168-1174, 2006.

[50]M. Schütze et al., "The halogen effect in the oxidation of intermetallic titanium aluminides," Corrosion Science, pp. 303-318, 2002.

[51]A. Donchev, B. Gleeson, and M. Schütze, "Thermodynamic considerations of the beneficial effect of halogens on the oxidation resistance of TiAl-based alloys," Intermetallics, vol. 11, pp. 387-398, 2003.

[52]M. Schütze and M. Hald, "Improvement of the oxidation resistance of TiAl alloys by using the chlorine effect," Materials Science & Engineering, vol. 239-240, pp. 847-858, 1997.

[53]G. Schumacher et al., "Microalloying effects in the oxidation of TiAl materials," Intermetallics, vol. 7, pp. 1113-1120, 1999.

[54]M. Kumagai, K. Shibue, MS. Kim, and M. Yonemitsu, "Influence of chlorine on the oxidation behavior of TiAl-Mn intermetallic compound," Intermetallics, vol. 4, pp. 557-566, 1996.

[55]S. Taniguchi, "Oxidation of intermetallics - Japanese activity," Materials and Corrosion, vol. 48, pp. 1-9, 1997.

[56]Luis Sánchez del Cojo, Estudio del efecto halógeno en la oxidación de aleaciones Ti-Al-V. Madrid, España, 2011, Proyecto Fin de Carrera, Universidad Carlos III de Madrid.

[57]<http://www.ucm.es/centros/webs/gi5066/> Universidad Complutense de Madrid (Consultado en Febrero de 2012) [Online].

[58]E. Otero Huerta: "Corrosión y degradación de materiales". Ed. Síntesis, 1997. (antes 53)

[59]Adrián Sánchez García, Montaje y puesta a punto de un potenciostato comercial para llevar a cabo medidas de corrosión electroquímica. Madrid, España, 2009, Proyecto Fin de Carrera, Universidad Carlos III de Madrid.

[60]Apuntes tecnología de materiales. Departamento Ciencia e Ingeniería de los materiales. Universidad Carlos III de Madrid. Año 2010.

[61]http://es.wikipedia.org/wiki/Archivo:Intergranular_corrosion.JPG Wikipedia (Consultado en Febrero 2012) [Online].

[62]G.P. Cammarota, A. Casagrande, and G. Sambogna, "Effect of Ni, Si and Cr in the structural formation of diffusion aluminide coatings on commercial-purity titanium," URFACE&COATINGS TECHNOLOGY, vol. 201, pp. 230-242, 2006.

[63]Antonia Jiménez-Morales, Juan Carlos Galván Sierra, Espectroscopia de impedancia

electroquímica aplicada al estudio de la corrosión y protección de superficies metálicas.

[64]Donald R. Askeland,Pradeep P. Phulé. Ciencia e Ingeniería de materiales. Cengage Learning Editores Edición 2004. Capítulo 5.

[65]B.A. Boukamp, Manual AC-Immittance Data Analysis System 'Equivalent Circuit', Version 4.50. University of Twente, Twente: 1993.

[66]M. Kendig, S. Jeanjaquet, J. Lumsden, in Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation, J.R. Scully, D.C. Silverman, M.W. Kendig (Eds.), STP 1188, ASTM, Philadelphia, PA, 1993, p. 403.

[67]Patrick J. Masset and Michael Schütze, "Thermodynamic Assessment of the Alloy Concentration Limits for the Halogen Effect of TiAl Alloys," Advanced Engineering Materials, vol. 10, No. 7, pp. 666-674, 2008.